ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXVII.

1920

SERIE · QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIX.

1° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1920

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 gennaio 1920.

A. Ròiti, Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica. — *Un dispositivo da laboratorio per la produzione di correnti continue e costanti di alta tensione.* Nota del Socio O. M. Corbino.

Il costo sempre crescente del materiale elettrico rende oramai quasi proibitivi, per un laboratorio non eccezionalmente dotato, i noti sistemi destinati alla produzione di correnti continue ad alta tensione; i quali del resto, nel caso di tensioni molto elevate, erano già nel passato di difficile installazione e conservazione. Si ricordano, ad esempio, le cure penose necessarie per tenere in ordine le batterie di piccoli accumulatori, quando ne occorra un numero molto grande per avere tensioni costanti di una diecina di migliaia di volta. Credo quindi utile di riferire sui buoni risultati di un dispositivo da me realizzato, e che permette di risolvere senza grave spesa l'importante problema.

Si tratta dell'applicazione all'alta tensione di un concetto già utilizzato da me per trasformare una corrente trifase di bassa tensione in corrente continua, e che consiste nel raccogliere con un conduttore rotante al sincronismo la tensione delle tre fasi nei tre intervalli di tempo successivi e adiacenti durante i quali essa tensione presenta la cresta positiva rispetto al neutro. L'utilizzatore, interposto fra il conduttore rotante e il neutro, sarà così sottoposto a una tensione ondulata, rappresentata nella fig. 1; le altre arcate consecutive derivano successivamente dalle tre fasi. Una self potente, traversata insieme con l'utilizzatore dalla corrente continua ottenuta, compie

la funzione di attenuare quasi del tutto le ondulazioni della tensione, e di rendere con questo la corrente praticamente costante.

Per estendere il principio al caso dell'alta tensione, si è operato nel modo seguente: Un motorino sincrono, che compie un giro ogni due periodi,

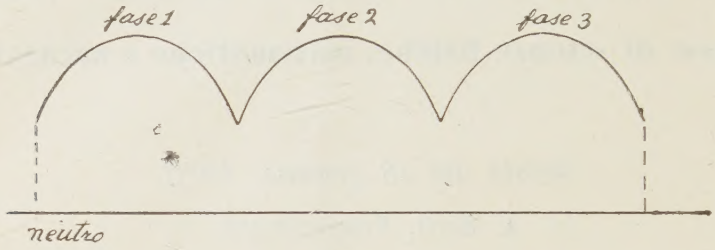


Fig. 1.

trascina nell'aria un'asticina di alluminio *aa*, che ruota in un piano orizzontale (fig. 2), nel senso della freccia. Alla parte fissa del motore è connesso solidamente un disco di legno, dal quale si alzano verticalmentre tre colonne di ebanite facenti capo a un altro disco superiore; le tre colonne portano quasi a metà tre archi metallici, *b*, *c*, *d*, aventi l'ampiezza angolare

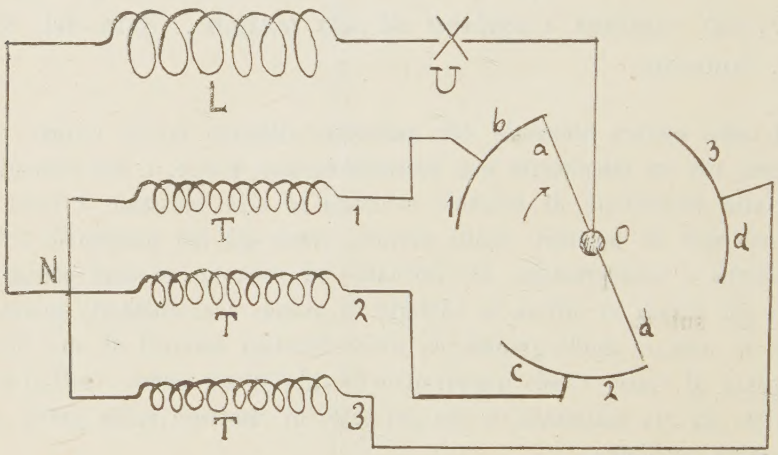


Fig. 2.

di circa 60°. Nell'asse dei due dischi ruota un prolungamento dell' albero del motore, in materiale isolante, e a questo prolungamento è fissata l'asticella *aa* alla stessa altezza degli archi metallici. L'asticella è metallicamente connessa col pernio dell'estremo superiore dell'albero, e, attraverso al cuscinetto a sfere del disco superiore, anche con un serrafilo fissato nel centro del disco. L'asticella ruota così nel piano orizzontale degli archi, e i suoi estremi restano a qualche millimetro di distanza dagli archi medesimi.

Le connessioni elettriche sono stabilite come nella figura. Un trasformatore trifase ad alta tensione, T, con secondario rilegato a stella, ha i suoi estremi liberi connessi alle lamine b, c, d, in modo che la successione delle fasi 1, 2, 3, sia quella della figura. L'utilizzatore U e la self sono inseriti tra il serrafilo O, connesso all'asticella rotante, e il neutro N dell'avvolgimento secondario del trasformatore. Poichè lo statore del motorino è costruito in modo da poter subire degli spostamenti angolari rispetto alla base fissa e al sistema degli archi metallici, si può regolare la fase del passaggio dell'asticella avanti a un arco metallico, e ottenere che tale passaggio coincida col tempo durante il quale la tensione corrispondente dell'arco metallico è vicina al massimo del valore sinusoidale. Regolato il sistema per una fase, esso si troverà nelle stesse condizioni favorevoli anche per le altre; la posizione dello statore viene dopo di ciò stabilmente fissata alla base. Occorre naturalmente aver cura di non dar tensione a tutti e tre gli archi insieme, prima di aver realizzato la regolazione sopra riferita; senza di che l'asticella rotante, trovandosi, sia pure per brevi intervalli, in vicinanza contemporanea di due lamine, creerebbe fra queste dei periodici corti circuiti. Invece, fatta la regolazione, l'asticella continuerà a fare, attraverso alle scintille con gli archi metallici, corto circuito fra questi; ma ciò avverrà, come si riconosce dalla fig. 1, proprio quando la tensione dell'arco metallico che si abbandona è praticamente uguale a quella dell'arco col quale si viene in contatto. In tali condizioni un temporaneo contatto fra i due archi attraverso all'asticella non è nocivo; e permette anzi di far sì che la corrente nell'utilizzatore non venga mai a interrompersi, poichè nel tempo del contatto fra i due archi (per es. b e c) e l'asticella, la corrente va diminuendo nel ramo 1 che alimenta b, mentre si stabilisce nel ramo 2 che alimenta c. La self del circuito di utilizzazione consente che, in questa sostituzione del ramo 2 al ramo 1 per l'alimentazione del circuito stesso, la corrente utilizzata non subisca alterazioni notevoli. Il successo della disposizione è fondato appunto sulla possibilità di far entrare in funzione una fase prima che cessi di funzionare la precedente, pur lasciando tra gli archetti rilegati alle fasi una grande distanza che evita la possibilità di corti circuiti permanenti. Le dimensioni del cerchio cui appartengono gli archi e l'altezza delle colonne isolanti che li reggono sono determinate in considerazione del valore della tensione che il trasformatore crea fra le lamine. All'atto pratico occorre tener presente che la corrente fluisce dall'arco metallico alla punta dell'asticella attraverso a una specie di arco-fiamma, che si prolunga un po' oltre l'arco metallico; bisogna pertanto abbondare nelle dimensioni per evitare che questa fiamma provochi una scarica permanente fra le lamine contigue. In tutti i casi pratici, l'apparecchio assume però dimensioni molto modeste e facilmente accessibili. Così nell'esemplare costruito per questo Istituto il diametro del cerchio è di circa 30 cm., e si può far lavorare

l'apparecchio senza inconvenienti fino alla tensione massima di cui posso disporre: circa 15 mila volta. Credo che le stesse dimensioni siano sufficienti fino a 20 o 25 mila volta.

Non possedendo attualmente un trasformatore trifase ad alta tensione, ho eseguito le prime prove, con l'aiuto efficace della dott.ssa Nella Mortara, ricorrendo a tre rocchetti d'induzione quasi eguali, i cui primarî erano rilegati a stella con i tre capi liberi connessi alla linea stradale. Tre reostati inseriti nei fili di alimentazione dei primarî servivano a ottenere la eguaglianza delle tensioni dei secondarî, compensando la lieve differenza esistente fra gli avvolgimenti. Naturalmente la regolazione andava mutata per i varî regimi di erogazione della corrente continua ottenuta. La self L, destinata a eliminare le ondulazioni della corrente continua, era costituita dal secondario di un altro rocchetto di induzione. Per le dispersioni di flusso fra i primarî e i secondarî dei rocchetti sostituenti il trasformatore erano da attendersi delle irregolarità; ma ciò nonostante il funzionamento del dispositivo si dimostrò ottimo sotto tutti i riguardi. Furono così ottenute, in buone condizioni di rendimento, correnti continue di oltre 100 milliampère sotto la tensione di circa 10 mila volta; la corrente, esaminata all'ondoscopio, si rivelò abbastanza costante, a meno di alcune lievi ondulazioni residue per circa il 10 per cento del valore medio; tali ondulazioni potrebbero ancora attenuarsi, se riuscissero intollerabili in qualche applicazione, accrescendo il valore della self smorzatrice. La resistenza interna di questa non costituisce ostacolo, essendo in ogni caso necessario, per utilizzare tensioni così elevate con correnti deboli, ricorrere a una resistenza zavorra in serie col circuito di utilizzazione.

A circuito aperto, la tensione ottenuta rimane ondulata, come è naturale, non ostante la presenza della self L, la quale entra in funzione solo quando è percorsa da corrente, attenuandone le variazioni. Conviene pertanto in tali casi alimentare col sistema una forte resistenza non induttiva r, e raccogliere ai suoi estremi la tensione ohmica ri, la quale sarà quindi approssimativamente costante.

Il dispositivo comporta, come si è detto, il funzionamento permanente di un motorino; ma questo, dovendo solo trascinare un'asticella leggera, assorbe pochissima potenza, e può restare in azione anche a lungo senza inconvenienti.

Chimica vegetale. — *Sull'influenza di alcune sostanze organiche sullo sviluppo delle piante.* Nota IV del Socio G. CIAMICIAN e di C. RAVENNA.

Gli studî a cui attendiamo da alcuni anni sono per necessità di tale natura da dare origine a sempre nuovi problemi, per cui ogni serie di esperienze ne richiama delle altre; così questa Nota è la necessaria conseguenza delle precedenti (1). Anche in questa serie di esperienze le piantine di fagiuoli vennero coltivate su cotone idrofilo in germinatoi di vetro o di ferro zincato ed innaffiate colle soluzioni all'1 per mille delle sostanze impiegate.

Come avevamo dimostrato l'anno scorso, le metilamine aumentano di velenosità col crescere dei metili in essi contenuti; mancava peraltro finora, per la conoscenza dell'argomento, lo studio del contegno delle amine superiori, e ciò tanto più in quanto che l'isoamilamina s'era mostrata fortemente tossica: ci sembrava necessario confrontarla con quella normale che, a nostro avviso, non avrebbe dovuto esserlo. Comparando l'azione delle cinque prime amine a catena normale, metilamina, $CH_3 NH_2$; etilamina, $CH_3 . CH_2 . NH_2$; propilamina, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . NH_2$; butilamina, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2$ ed amilamina, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2$, è risultato, fatta eccezione della prima, una graduale diminuzione della tossicità, in perfetto parallelo col crescere della catena degli atomi di carbonio; l'azione si manifesta col successivo apparire di macchie giallastre translucide sulle foglie, che colla etilamina condussero alla morte delle piantine, con le altre gradualmente ad una vita meno stentata. La metilamina è meno tossica delle altre e sta in contrasto con la etilamina che esercita sulle piantine la maggiore azione: questo fatto di singolare rilievo potrà dare origine ad altri studi.

L'*isoamilamina* $(CH_3)_2 : CH . CH_2 . CH_2 . NH_2$ si mostrò, in constrasto coll'amilamina normale, assai più velenosa ed inoltre determinò un caratteristico albinismo delle foglie composte, per cui esse apparivano del tutto prive di clorofilla oppure verdi lungo le principali nervature e bianche nel resto. Questo albinismo ricorda quello prodotto dalla nicotina; e però una tale corrispondenza, se non è fortuita, presenta un certo interesse, che invita a nuovi studi perchè l'isoamilamina, come noi abbiamo trovato, accompagna la nicotina nel tabacco.

(1) Questi Rendiconti, serie V, vol. 26, I, pag. 4; vol. 27, I, pag. 38; vol. 28, I, pag. 13.

La tossicità dell'isoamilamina in confronto coll'amilamina normale dipende evidentemente dalla presenza di un secondo metile nel radicale alcoolico, ed appariva perciò opportuno di ricercare se anche in altri casi la catena spezzata esercitava un'analoga influenza. Abbiamo a questo scopo comparato l'azione del *butirrato potassico normale*, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . COOH$, con quella dell'*isobutirrato*, $(CH_3)_2 : CH . COOH$; ed abbiamo realmente trovato che, mentre le piantine trattate col primo presentavano sviluppo pressochè indisturbato, il secondo determinò, per la parziale caduta delle foglie, una vita stentata e sofferente.

Ci parve inoltre interessante di esaminare il contegno delle amidi per compararlo a quello delle amine; a tale scopo abbiamo sperimentato la *formamide*, $H . CO NH_2$, e l'*acetamide*, $CH_3 . CO NH_2$; ma soltanto la prima si mostrò deleteria, producendo la caduta delle foglie primordiali. La sua azione dipende probabilmente dalla presenza del radicale aldeidico, mentre la completa innocuità dell'acetamide starebbe a dimostrare che il radicale acetilico nell'ammoniaca non determina un'azione sensibile; ciò si accorderebbe col contegno della metilamina che è essa pure poco velenosa.

Abbiamo voluto vedere se l'*acido ossalico*, $COOH . COOH$, fosse più tossico del *succinico*, $COOH . CH_2 . CH_2 . COOH$, in relazione coll'influenza della lunghezza della catena normale già osservata con le amine; e realmente il primo determina uno sviluppo più stentato del secondo.

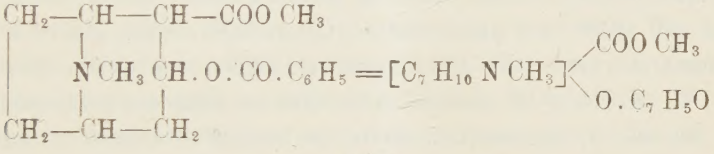
Alle esperienze fatte l'anno scorso col salicitato di metile in confronto con quello potassico, appariva opportuno aggiungerne delle altre per vedere se i radicali alcoolici, anche in altri eteri composti, manifestavano un'azione tossica. A tale scopo abbiamo prescelto, anche per la loro grande solubilità, i *tartarati di metile* e *di etile* i quali, in comparazione col *tartarato potassico* innocuo, produssero delle macchie translucide sulle foglie primordiali, macchie che determinarono un lento disseccamento delle piantine ed il secondo in grado maggiore del primo.

Nelle esperienze fatte finora non abbiamo esaminato l'influenza dei metili sui nuclei eterociclici non idrogenati, all'infuori dell'indolo e dell'α-metilindolo, dove, per l'insufficiente solubilità di quest'ultimo, la prova rimase incerta. Abbiamo sperimentato perciò la *piridina*, $C_5 H_5 N$, in comparazione colla *metilpiridina* o *picolina*, $C_5 H_4 (CH_3) N$; e mentre la prima, come già avevamo trovato l'anno scorso, permette uno sviluppo normale, la seconda esercita un lieve effetto tossico, che si manifesta con delle macchie gialle sulle foglie primordiali ed anche su quelle composte, peraltro senza che tali lesioni rechino grave danno alle piantine. La regola dell'influenza dei metili resta così ulteriormente provata; ma essa è meno evidente che nei derivati della piperidina, $C_5 H_{10} NH$, perchè, mentre questa è soltanto lievemente tossica, lo sono in alto grado i suoi derivati come ad esempio l'*n*-metilpiperidina, $C_5 H_{10} NCH_3$, e la conina, $C_5 H_9 (C_3 H_7) NH$. Potrebbe

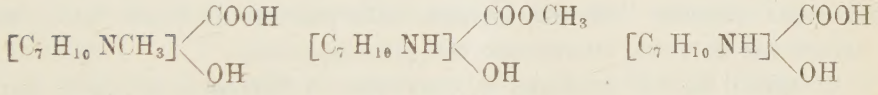
però darsi che l'idrogenazione avesse anch'essa un'influenza, ciò che potrà essere confermato da nuove ricerche.

In più stretta relazione con gli indoli stanno le chinoline, per cui abbiamo sperimentato l'azione della *chinolina* stessa e dell'*isochinolina*, C_9H_7N, in confronto coll'*α-metilchinolina*, $C_9H_6(CH_3)N$ o *chinaldina*. Tutte queste basi sono fortemente tossiche ed attaccano le piantine di fagiuoli al colletto in modo da farle cadere, per cui la loro azione ricorda assai da vicino quella degli indoli; in questo caso peraltro s'è potuto accertare che la chinaldina è più velenosa delle due prime, che s'equivalgono.

Fra tutte le esperienze fatte finora per dimostrare l'influenza dei radicali alcoolici ed acidi sull'azione dei composti organici sulle piante, la più dimostrativa è quella che abbiamo eseguita la scorsa estate con la cocaina ed i suoi derivati. Questo alcaloide esercita, come avevamo già dimostrato l'anno scorso, sulle piantine di fagiuoli un'azione decisamente e caratteristicamente tossica (1) in modo da farle perire in pochi giorni. Impiegando quest'anno, in comparazione colla cocaina, l'ecgonina, l'etere metilico della nor-ecgonina e finalmente la nor-ecgonina stessa; togliendo dunque al prodotto naturale, per così dire, tutti i suoi ornamenti chimici, cioè il benzoile ed i due metili,



cocaina



ecgonina — etere metilico della nor-ecgonina — nor-ecgonina

abbiamo potuto dimostrare nel modo più evidente il contrasto biologico che esiste fra il composto fondamentale, la nor-ecgonina, ed i suoi derivati metilati e benzoilato. Come si è detto, la cocaina è fortemente tossica e produce nelle foglie primordiali macchie brune caratteristiche per cui le piantine periscono prima di poter sviluppare le prime foglie composte; la ecgonina e l'etere metilico della nor-ecgonina invece, pur causando la comparsa di quelle macchie sulle foglie primordiali, non impediscono l'ulteriore sviluppo delle piantine, che fu più stentato con la prima che non con la se-

(1) Il prof. Albertoni ci ha fatto gentilmente notare che la cocaina ha un'azione protoplasmatica. Vedi il suo lavoro nell'*Archiv für die gesammte Physiologie*, vol. 48, pag. 307, (1891).

conda. La nor-ecgonina infine non esercita nessuna azione tossica, per cui le piantine con essa trattate non dimostrono alcuna differenza dai testimoni.

Questo risultato viene a confermare nel modo più brillante il concetto da noi più volte esposto, che cioè le piante modifichino i composti in guisa da accentuarne l'azione, che deve essere evidentemente diretta a qualche scopo bene determinato. Le piante che producono il nucleo fondamentale piperidin-pirrolidinico degli alcaloidi della coca e della belladonna potrebbero, se non lo espellono per transudazione o non lo distruggono per ossidazione, conservarlo nel loro interno inalterato qualora esso non dovesse avere altra importanza che quella di un innocuo prodotto escrementizio; invece, come nella cocaina e nell'atropina, con opportune modificazioni ne fanno dei corpi attivi. Deve però apparire innegabile l'influenza dei diversi radicali o delle catene laterali, sebbene sia ancora del tutto oscuro il meccanismo chimico per cui essi esercitano la loro azione sugli organismi. Giova qui ricordare come anche la sostanza adibita alla più importante funzione nel regno vegetale, la clorofilla, contenga nel complesso pirrolico e nel fitolo tutta una serie di radicali etilici e metilici; e così si può intendere perchè nei terpeni e nelle canfore sia contenuto il gruppo isopropilico e non quello propilico normale.

L'anno scorso abbiamo messo in rilievo l'effetto caretteristico determinato dai sali delle *basi quaternarie*, $(CH_3)_4$ NOH, sulle piante di fagiuoli. Ci è sembrato però utile di compararne l'azione con quella della *betaina* $COOH.CH_2.N(CH_3)_3$ OH, essendo anche essa un composto quaternario. A differenza dei sali di tetrametilammonio, la betaina si mostrò soltanto lievemente tossica, determinando un parziale appassimento delle foglie primordiali senza impedire l'ulteriore sviluppo delle piantine. Su questo fatto, che è certamente notevole, ritorneremo con altre esperienze.

I fagiuoli da noi impiegati in quest'anno, a differenza di quelli usati l'anno scorso, appartenevano ad una varietà rampicante e crediamo sia dovuto a questa particolarità se l'abito assunto in seguito al trattamento coi sali di tetrametilammonio non corrispondeva a quello, tanto caratteristico, allora descritto; come venne rilevato, le seconde foglie sembravano partire dallo stesso verticillo delle prime, essendo assai ridotto il relativo fusticino. Colla varietà rampicante impiegata la scorsa estate, le piantine deperirono anche più presto per arresto di accrescimento e disfacimento del fusto in prossimità del colletto, ma non mostrarono affatto quell'aspetto particolare summenzionato: cosa che potrebbe stare in relazione col grande sviluppo degli steli che caratterizza appunto le piante rampicanti (1).

Già altra volta avevamo accennato come, fra le piante impiegate finora, i fagiuoli comuni siano quelli che di gran lunga meglio si prestano ai nostri

(1) Vedi Nota II, questi Rendiconti, vol. 27, I, pag. 38, (1918).

studî: il mais, le barbabietole, il tabacco ed i lupini si mostrarono, a parità di condizioni, assai meno sensibili alle sostanze da noi sperimentate: e, se pure ne risentirono l'azione, non modificarono mai il loro abito. Per completare queste prove e ricercare se fra le altre piante comuni se ne trovassero di più adatte ed anche per vedere se il loro contegno corrispondesse a quello dei fagiuoli, abbiamo esaminato la scorsa estate le fave, le zucche ed i pomodori. Il risultato non fu molto incoraggiante, perchè con nessuna delle tre specie abbiamo raggiunti, neppure lontanamente, gli effetti che così spiccatamente presentano i fagiuoli. Tuttavia abbiamo potuto rilevare che le sostanze per essi più attive (come la trimetilamina, i sali di tetrametilammonio, la caffeina, la teobromina, la nicotina e la codeina) esercitano un'influenza analoga a quella osservata nei fagiuoli e presso a poco nella stessa graduazione, in modo che la caffeina apparisce sempre la più tossica e le altre in corrispondente misura.

Colle fave si notò in genere un annerimento assai poco caratteristico delle foglie e dei fusti; l'effetto tossico maggiore si ebbe colla caffeina e poi successivamente in minor misura colla trimetilamina e con la nicotina, un po' meno marcato con la codeina; la morfina, come nei fagiuoli, si dimostrò la meno tossica, tanto da consentire uno sviluppo pressochè normale.

Con le zucche si ebbero fenomeni più distinti. La caffeina produsse il disseccamento delle foglie, per cui le piantine perirono, mentre che con la teobromina continuarono a vivere mostrando un albinismo che presentava qualche somiglianza con quello osservato nei fagiuoli, ma assai meno caratteristico ed appariscente. La nicotina esercitò una marcata azione tossica, senza per altro produrre il caratteristico albinismo osservato nei fagiuoli. Finalmente il fosfato di tetrametilammonio, tossico anch'esso, determinò l'arresto di sviluppo.

I pomodori si mostrarono assai sensibili per la caffeina, in modo che le piantine perirono: meno intensa fu anche in questo caso l'azione della teobromina. La nicotina produsse un albinismo ai bordi delle foglie, che presentava qualche analogia con quello dei fagiuoli. Il fosfato di tetrametilammonio determinò qui pure l'arresto di sviluppo.

Queste esperienze dimostrano dunque che gli alcaloidi sperimentati sono in genere velenosi per varie specie di piante, sebbene in forma ed in grado assai diverso.

Avevamo rilevato già l'anno scorso [1] che le sostanze tossiche da noi impiegate influiscono sulla formazione dell'amido e sulla sua scomparsa durante la notte, e ciò sopra tutto colla teobromina e con la caffeina. Segnatamente con la prima (perchè, essendo la caffeina assai venefica, determina troppo presto l'essiccamento delle piantine) avevamo osservato un notevole

[1] Vedi Nota III, questi Rendiconti, vol. 28, I, pag. 18, (1919).

sviluppo delle foglie primordiali e la formazione di grandi quantità di amido in modo che non soltanto la reazione coll'iodio appariva assai intensa nelle foglie illuminate, ma si manteneva tale dopo il riposo notturno anche in quella parte che era stata sottratta all'azione della luce con la nota esperienza della lista di carta nera. Abbiamo ripetuto la prova seguendo l'intero sviluppo delle piantine innaffiate colla teobromina ed abbiamo osservato, confermando le esperienze dello scorso anno, che mentre da principio la reazione dell'amido è normale, col crescere delle foglie primordiali e col manifestarsi del caratteristico fenomeno di albinismo, prodotto da questo alcaloide, essa diviene sempre più intensa per raggiungere un massimo e declinare poi lentamente fino a ritornare normale e finire con la scomparsa quando le foglie si avvicinano all'appassimento. A questa eccessiva produzione di amido nel colmo dello sviluppo delle piantine corrisponde un maggiore accrescimento; tanto è vero che, comparando il peso delle foglie della stessa età, abbiamo trovato che quelle che avevano ricevuto l'alcaloide pesavano il doppio dei testimoni. La teobromina ed anche la caffeina stimolano quindi la funzione clorofilliana, e però la produzione dell'amido, in modo da determinare un più rigoglioso sviluppo fogliare. Apparisce quindi probabile che il persistere dell'amido durante la notte nelle foglie dipenda da questa più copiosa produzione, piuttosto che da insufficiente riassorbimento.

Nel corso delle nostre esperienze abbiamo avuto più volte occasione di insistere sul fatto che le diverse sostanze impiegate determinano nei fagiuoli un colore verde più cupo delle foglie, che persino talvolta sembrerebbe diverso da quello della clorofilla. Appariva però interessante di ricercare se realmente si trattasse di un nuovo pigmento oppure se il colore più intenso dipendesse da una maggiore quantità di clorofilla. Per risolvere la questione, ci siamo giovati della morfina e della pirocatechina che producono il fenomeno in modo assai marcato; ed abbiamo comparato lo spettro di assorbimento dell'estratto alcoolico delle foglie intensamente colorate delle piantine trattate colle due sostanze, con quello di una pianta campione. Nei rispettivi spettri non si notò alcuna diversità qualitativa, ma soltanto una differente intensità di assorbimento; ciò prova dunque che la materia colorante era la stessa, ma contenuta in diversa misura. Per determinarne la quantità, abbiamo eseguito una misura fotometrica servendoci della banda caratteristica della clorofilla situata fra le linee D e C di Fraunhofer: comparando gli estratti alcoolici di foglie di peso uguale di piantine trattate con pirocatechina e di testimoni, abbiamo trovato che le prime contenevano una doppia quantità di clorofilla. Nonpertanto la prova col iodio dimostrò che nelle foglie delle piantine trattate colla morfina e con la pirocatechina l'amido non era contenuto in quantità maggiori che in quelle di controllo. Si deve quindi concludere che la quantità di amido non sta in relazione coll'intensità del colore verde delle foglie e che, mentre la maggior parte delle sostanze tos-

siche da noi impiegate favoriscono quest'ultimo fenomeno, ve ne sono delle altre, come la teobromina, che determinano l'effetto inverso.

Resta quindi provato che le sostanze tossiche sperimentate influiscono sulla funzione clorofilliana: e ciò si accorda col fatto che esse non limitano la loro azione sulle radici, ma penetrano anche nelle piantine. Questo assorbimento, già da noi dimostrato per la nicotina (1), venne confermato questo anno con altri corpi dosando nelle piantine il contenuto delle sostanze somministrate per innaffiamento. Con opportuni metodi abbiamo riscontrato con la trimetilamina un contenuto del 0,22, colla piridina del 0,16, colla piperidina del 4,70 per mille di piante fresche; colla caffeina del 8,53 e colla teobromina del 2,66 per mille di piante secche. Abbiamo sperimentato anche la pirocatechina, ma non se ne trovò traccia nelle piantine esaminate; questo risultato non deve apparire strano quando si comparino fra loro i suesposti numeri che variano entro limiti assai larghi dipendenti forse in parte dalla maggiore o minore resistenza che la materia somministrata oppone all'azione degli agenti ossidanti delle piante. Per la pirocatechina abbiamo già altra volta dimostrato che essa viene quasi totalmente distrutta già dagli enzimi ossidanti contenuti negli foglie di spinaci (2).

Queste esperienze invitano ad ulteriori studî diretti a ricercare la relazione che potrebbe esistere tra l'effetto prodotto dalle sostanze somministrate e la loro resistenza agli agenti ossidanti, o altrimenti distruttivi, contenuti nelle piante; resterà peraltro sempre assai difficile lo spiegare quale meccanismo chimico e biologico determini le azioni tossiche delle sostanze da noi fin qui sperimentate.

Infine esprimiamo alla signorina dott. Paolina Cicognari i nostri ringraziamenti per il diligente ed intelligente aiuto che ci ha prestato in queste ricerche.

(1) Vedi Nota I, questi Rendiconti, vol. 26, I, pag. 7, (1917).

(2) Vedi la nostra Memoria: *Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali.* Gazzetta chimica italiana, 47, II, pag. 124, (1917).

Chimica. — *Ricerche sopra i neri di pirrolo.* Nota del Socio A. Angeli e di Corrado Lutri.

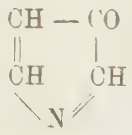
Tutte le numerose esperienze, finora eseguite allo scopo di sottoporre i neri di pirrolo ad un processo di demolizione graduale della loro molecola e pervenire così a frammenti la cui natura potesse fornire un criterio sul modo con cui sono riuniti fra di loro i residui pirrolici in queste interessanti sostanze, finora non hanno condotto a risultati soddisfacenti. Come ossidanti vennero impiegati il permanganato, l'acido cromico, l'acqua ossigenata ecc., ma in ogni caso, se si limita la quantità di ossidante, si ottengono prodotti meno colorati ma che poco differiscono nel loro comportamento dai composti di partenza; ovvero, impiegando una quantità maggiore di reattivo, si arriva per lo più, assieme con molto acido ossalico, a piccole o piccolissime quantità di sostanze troppo semplici e che perciò non hanno grande significato per il caso che ci riguarda o che tutto al più accennano solamente alla presenza di un grande numero di doppi legami: acido succinico, immide succinica, immide maleica ovvero acidi che fondono con sviluppo gassoso (probabilmente anidride carbonica) ed i cui vapori colorano intensamente in rosso un fuscello di abete bagnato con acido cloridrico. Questo fatto rende solamente probabile che si tratti d'acidi pirrolici (1).

A risultati migliori non sono pervenuti coloro che hanno studiato le melanine naturali; come è noto, Nencki ottenne pirrolo, acido succinico, formico, anche in questo caso assieme con acido ossalico; per questa ragione, uno di coloro che si sono maggiormente occupati di questo argomento, il prof. Fr. Samuely, ha detto che la chimica delle melanine è « la chimica delle rinunzie » (die Chemie der Entsagungen), tanto i risultati sono stati scarsi e poco incoraggianti. Riservandoci di ripetere i tentativi sopra quantità maggiori di materiale ed anche di provare l'ossidazione e riduzione elettrolitiche, dato che lo studio diretto di queste sostanze si presenta irto di tante difficoltà, abbiamo cercato per ora di seguire una via laterale, tale però che permettesse egualmente con una certa probabilità di stabilire in quale modo i residui pirrolici sono congiunti fra di loro ed anche di formarsi una idea, almeno approssimata, del numero di tali residui che concorrono alla formazione di queste complicate sostanze.

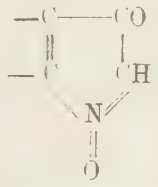
È molto probabile che nella formazione di questi prodotti, in una prima fase, almeno una parte delle molecole del pirrolo assumano ossigeno per

(1) Sopra altre sostanze che possono dare questa reazione: K. Spiro, *Zeit. für analyt. Chemie, 44,* (1905), 134.

dare origine a composti carbonilici e forse anche ossidrilati, aventi carattere chinonico. Come una esperienza diretta ha dimostrato, non sembra, almeno per ora, verosimile che si formi immide maleica, la quale in questo caso è la prima che si affaccia alla mente; invece si potrebbe fra altro pensare ad un termine



che rappresenterebbe quasi un metachinone. Ancora molti anni or sono uno di noi (1) ha descritto un prodotto contenente l'anello:



e che rassomiglia in modo straordinario, nel suo comportamento, ai chinoni; le ricerche sopra questo argomento sono state recentemente confermate ed estese da P. Pfeiffer ed allievi (2). Non è escluso infine che possa trattarsi anche di polimeri dovuti alla unione di due ovvero tre anelli pirrolici, ed ancora quattro anni or sono venne isolata una di queste sostanze dalle acque madri del nero di pirrolo (3). Però anche lo studio diretto dei prodotti di ossidazione graduale del pirrolo è ostacolato, oltre che dalle difficoltà sperimentali, anche dai bassi rendimenti dei prodotti che per tale mezzo si possono ottenere. Per questa ragione, invece di usare i soliti reattivi che conducono quasi sempre al nero di pirrolo, siamo ricorsi all'impiego di un prodotto che non solo poteva agire da ossidante, sebbene in modo più blando e più netto, ma tale che eventualmente esso pure potesse partecipare, assieme col pirrolo, alla formazione di materie coloranti analoghe ai neri di pirrolo.

A tale scopo noi siamo ricorsi al benzochinone, sebbene anche in questo caso le probabilità di riuscita si presentassero poco promettenti, giacchè lo studio dell'azione dei chinoni e di alcuni dichetoni sul pirrolo era stata eseguita ancora molti anni or sono, senza che mai nella letteratura avessimo potuto trovare un cenno a prodotti aventi i caratteri dei neri di pirrolo. Victor Meyer, nel corso delle sue classiche ricerche sul tiofene, aveva osservato che questa sostanza può dare facilmente, con alcuni composti carboni-

(1) A. Angeli e F. Angelico, questi Rendiconti, *15*, (1907), II, pag. 761.
(2) P. Pfeiffer, Berichte, *45*, (1912), pag. 1821 e seg.
(3) Angeli e Alessandri, questi Rendiconti, *24*, (1916), 1° sem., pag. 772.

lici, dei prodotti colorati; ed in seguito ha cercato di estendere la reazione anche ai derivati del pirrolo (1). Egli ha trovato infatti che composti dichetonici e pirrolo, sciolti in acidi diluiti, dànno facilmente materie coloranti; trovò pure che il pirrolo reagisce con la soluzione acquosa di chinone, per dare un prodotto violetto, ma che si altera con somma facilità. Secondo lo stesso autore, il chinone agisce anche sulla soluzione di pirrolo in acido solforico diluito per dare un precipitato verde scuro, insolubile in etere; egli accenna pure che il contenuto di azoto della sostanza (8,6 %) potrebbe far pensare ad un prodotto di condensazione formatosi secondo l'eguaglianza

$$C_6 H_4 O_2 + C_4 H_5 N = H_2O + C_{10} H_7 NO$$

che richiede 8,9 % di azoto. Ma una reazione di questo genere oggi è da escludersi senz'altro, giacchè in seguito è stato dimostrato che il pirrolo si scioglie negli acidi minerali per dare dei polimeri; la sostanza verde deve quindi rappresentare un prodotto molto più complicato e di tutt'altra natura.

Le osservazioni, che abbiamo fatte noi nel caso del pirrolo e chinone, sono alquanto diverse da quelle descritte da Victor Meyer. Noi abbiamo trovato infatti che il pirrolo, in presenza di acqua, reagisce con grande rapidità sul chinone; il liquido si colora dapprima in bruno rossastro e poi non tarda a separarsi una polvere amorfa, nerissima, che ha grande rassomiglianza con i neri di pirrolo e con le melanine. Una sola goccia di pirrolo in qualche centinaio di cent. cub. di acqua, per aggiunta di una traccia di chinone, dopo qualche ora dà un liquido intensamente colorato in rosso bruno; senza dubbio si tratta di soluzioni colloidali, e per riflessione presentano in modo marcato il fenomeno di Tyndall. Queste soluzioni si mantengono per lunghissimo tempo colloidali.

La reazione si compie anche in soluzione alcoolica, eterea e, sebbene in modo più lento, anche con benzolo umido. Dalle acque madri si ricavano notevoli quantità di idrochinone, e ciò dimostra che si è compiuto un processo correlativo di ossidazione e riduzione. Noi per ora non abbiamo esaminato tutti i varî prodotti che si formano in queste reazioni; ci siamo limitati a studiare i meno solubili: questo fu il solo criterio che ci potè servire di guida, e senza essere perciò ancora sicuri che essi rappresentino composti unici. Esaurendo il prodotto della reazione, dopo di averlo lavato con acqua, per mezzo di alcool a ricadere per molte ore di seguito, si ottiene come residuo una sostanza nera; essa non fonde, ma per riscaldamento manda vapori che colorano in rosso il fuscello di abete bagnato con acido cloridrico; si scioglie negli alcali caustici con intensa colorazione nero bruna, ma non nei carbonati alcalini: ciò rende probabile che contenga assidrili fenici.

(1) Berichte, *16*, (1883), pag. 2974.

Il suo modo di formazione (che, come si è detto, avviene anche in soluzione acquosa diluitissima) la comparsa di idrochinone e la sua composizione, non solo dimostrano che il chinone è stato il reattivo che ha agito da ossidante, ma rendono altresì molto probabile che il chinone stesso abbia preso parte alla formazione della materia colorante.

L'analisi infatti dimostra che la sostanza contiene più carbonio e molto meno azoto che non i neri di pirrolo. Fra tutte le numerose formole che si possono calcolare dai dati ottenuti, sarà naturalmente da darsi la preferenza a quelle che per ogni atomo di azoto contengono quattro atomi di carbonio pirrolici e per ogni due atomi di ossigeno i sei atomi di carbonio dell'anello benzolico. In base a queste considerazioni risulta molto probabile che il processo di formazione di questa sostanza si sia compiuto secondo una delle seguenti forme:

$$3 \text{ pirrolo} + 5 \text{ chinone, ovvero } 4 \text{ pirrolo} + 7 \text{ chinone;}$$

meno probabile è il caso

$$2 \text{ pirrolo} + 3 \text{ chinone, ovvero } 1 \text{ pirrolo} + 2 \text{ chinone.}$$

Anche il nero di anilina, come è noto, risulta formato da otto anelli chinonici; però in questo caso particolare l'unione dei residui aromatici è effettuata da atomi di azoto. Ciò dimostrerebbe che i nuovi prodotti colorati, come d'altra parte era da aspettarsi, sono da considerarsi come polichinoidici e gli anelli deriverebbero in parte dal pirrolo ed in parte dal benzolo; è probabile inoltre che anche la molecola dei neri di pirrolo sia dello stesso ordine di grandezza.

Questa constatazione fornisce indirettamente una risposta ad una questione che qualche anno fa è stata posta da Otto von Fürth [1]. Egli dice: « còmpito dell'ulteriore ricerca è quello di stabilire quali dei composti ciclici derivanti dalla molecola delle proteine hanno la parte più importante nella formazione delle melanine ed inoltre di stabilire se anche altri gruppi possono prendere parte al processo ». I nostri studii precedenti hanno reso probabile che nella formazione di questi pigmenti colorati spetti al pirrolo la parte più importante; le presenti ricerche dimostrano che anche altri gruppi, quelli aromatici, possono prendere parte alla reazione.

Sebbene la composizione delle melanine naturali renda poco probabile questa seconda possibilità, tuttavia la comparsa di altri pigmenti neri o bruni, a basso tenore di azoto, e che danno la reazione dei derivati pirrolici e la frequenza con cui si rinvengono in natura derivati chinonici o fenolici (p. es. è noto che il chinone stesso si forma anche durante la fermentazione

[1] *Probleme der physiologischen und pathologischen Chemie* (Lipsia, 1912), vol. I, pag. 539.

dell'erba fresca: ved. Emmerling, Berichte *30*, 1870) non escludono che nella formazione di tali prodotti, dovuta per lo più a processi enzimatici, concorrano anche altri anelli diversi dai pirrolici.

Dall'assieme dei fatti finora conosciuti appare molto verosimile che anche le melanine rappresentino uno di quegli edifizi complicati che la natura costruisce per mezzo di termini molto semplici e spesse volte identici o molto simili fra di loro, quali sarebbero i polisaccaridi, i polipeptidi, i politerpeni, la gomma elastica ecc. Nel caso particolare del pirrolo, la sua tendenza a polimerizzarsi forse in parte è dovuta anche al fatto che questa sostanza, al pari dei butadieni, nella sua molecola contiene due doppî legami coniugati.

Naturalmente non abbiamo mancato di prendere in esame anche un chinone sostituito, in modo che la sua capacità di reagire fosse limitata; e come tale abbiamo dato la preferenza ad uno dei più facilmente accessibili, l'1-4-naftochinone. Come era da prevedersi, esso pure reagisce facilmente col pirrolo, ed anche in questo caso, per ora, abbiamo esaminato solamente il prodotto meno solubile che si forma, quando si opera in soluzione alcoolica, data la minore solubilità del chinone in acqua: aghettini neri violacei e nelle acque madri si rinviene idronaftochinone. Le analisi rendono probabile che si tratti di un prodotto di condensazione fra

1 mol. pirrolo e 3 mol. naftochinone.

Il pirrolo reagisce facilmente anche con l'isatina [1]; il derivato che in tal modo si forma è stato studiato più tardi da Liebermann e Krauss [2], secondo i quali si deve considerare come un prodotto di condensazione di

2 mol. pirrolo e 2 mol. isatina,

e confermando così quanto avevano trovato Ciamician e Silber.

Siccome i pirroli sostituiti, finora presi in esame [3], per ossidazione non hanno fornito i neri corrispondenti, per il momento abbiamo gudicato superfluo di estendere lo studio anche a queste sostanze. La presenza di sostituenti sembra che anche in questo caso limiti la loro capacità a reagire; infatti da alcune esperienze di Möhlau e Redlich [4] risulta che da α-metilindolo e chinone si ottiene il metilindilchinone, mentre invece, impiegando 2-5-dimetilpirrolo e 2-5-metilfenilpirrolo, sembra che si ottengano prodotti nei quali il gruppo pirrolico riunisce due anelli chinonici. Le due sostanze presentano caratteri molto diversi da quella finora avuta dal pirrolo: così, dal

[1] Ciamician e Silber, Berichte *17*, (1884), 142.
[2] Berichte, *40*, (1907), 2492.
[3] Angeli e Alessandri, Gazzetta chimica, *46*, (1916), II, 298.
[4] Berichte, *44*, (1911), 3605.

breve cenno che ne fanno gli autori, il derivato dimelitico è cristallino e molto solubile in acido acetico; quello metilfenilico è solubile, con colorazione violetta, anche in alcool etilico, dal quale venne purificato.

Sebbene la struttura della maggior parte di questi prodotti non sia ancora ben chiarita, resta però stabilito il fatto che l'anello pirrolico, oltre che unirsi con sè stesso (uno dei casi più semplici e più comuni sarebbe rappresentato dall'indaco e dall'indirubina), ha altresì la facoltà di congiungersi ad un numero variabile di composti carbonilici, per dare prodotti che per lo più sono tutti intensamente colorati.

Pirrolo e benzochinone. — Si sospendono in circa 150 c. c. d'acqua gr. 6,4 di chinone ed al liquido si aggiungono, agitando, gr. 2,5 di pirrolo. Il liquido passa rapidamente dal giallo al bruno ed al nero e, dopo breve tempo, la polvere di chinone ha assunto un colore nerissimo. Nel domani il liquido è colorato in violaceo ed il prodotto si raccoglie sul filtro alla pompa e si lava con acqua e con poco alcool; secco a b. m. pesa circa 5 grammi. Si esaurisce con alcool, che in principio passa intensamente colorato in nero bruno (e ciò dimostra che contemporaneamente si sono formati anche dei neri solubili di questo solvente); dopo circa 10 ore il liquido ricade incoloro e si sospende l'operazione. Le acque di lavaggio cedono, per estrazione con etere, notevoli quantità di idrochinone. Rimane indietro una polvere che per riscaldamento non fonde e manda vapori che colorano in rosso un fuscello di abete bagnato con acido cloridrico. È insolubile nei carbonati alcalini e si scioglie in potassa con intensa colorazione nero bruna. È insolubile in tutti gli ordinari solventi e rassomiglia molto ai neri di pirrolo ed alle melanine.

Per l'analisi la sostanza venne seccata a 100°-105° fino a peso costante (1).

gr. 0,2525 di sostanza diedero gr. 0,6409 di CO_2 e gr. 0,0660 di H_2O.
» 0,1870 » 0,4741 » 0,0483 »
» 0,1275 » c. c. 6,4 di azoto a 7° e 760 mm.

In 100 parti:

C	69,22	69,14	—
H	2,90	2,86	—
N	—	—	6.11

Calcolato per	$C_{42} H_{19} N_3 O_{10}$	$C_{42} H_{21} N_3 O_{10}$	$C_{58} H_{28} N_4 O_{14}$
C	69,52	69,32	69,32
H	2,62	2,88	2,78
N	5,79	5,77	5,58

(1) Esterno i più sentiti ringraziamenti al ch.mo prof. Guido Cusmano che ha eseguito nel laboratorio di Firenze tutte la analisi che si riferiscono alla presente Nota.

A. Angeli.

In un'altra preparazione si sono presi per 5 gr. di chinone gr. 1,5 di pirrolo, vale a dire una quantità un poco inferiore di quest'ultimo, e, invece di operare a freddo, si è riscaldato per qualche istante a b. m. Il prodotto, lavato con acqua e poi seccato, venne esaurito prima con etere che si colora in violetto, al fine con alcool che esporta, come nel caso precedente, molta sostanza colorata in nero bruno. Si seguita fino a che il liquido ricade incoloro, ed il residuo venne sciolto in potassa molto diluita e riprecipitato con acido acetico.

All'analisi diede i seguenti numeri i quali differiscono poco dai precedenti (e ciò dimostra che la soluzione alcalina, in presenza dell'ossigeno dell'aria, non si è sensibilmente alterata) (1):

gr. 0,2280 di sostanza diedero gr. 0,5748 di CO_2 e gr. 0,0575 di H_2O
» 0,2044 » 0,5160 » » 0,0524 »

Da cui in 100 parti:

C	68,75	68,85
H	2,80	2,84

A parità di condizioni, sembra che l'indolo non reagisca col chinone.

Pirrolo e naftochinone. — Grammi 4 di naftochinone, sciolti in alcool e lievemente riscaldato, vennero trattati con gr. 2 di pirrolo ed il liquido si mantiene tiepido per qualche ora allo scopo di evitare la separazione del chinone; il colore dal giallo passa al bruno, e nel domani ha assunta una tinta violetta intensa. Contemporaneamente si sono separati aghettini d'un colore viola nero. Dopo qualche giorno, vennero raccolti su filtro e lavati con alcool. È pochissimo solubile negli ordinarî solventi, che a caldo si colorano in violaceo. Riscandandone una piccola quantità sul fondo di un tubo da saggio, esso subisce un principio di fusione e nello stesso tempo manda vapori che arrossano il fuscello di abete bagnato con acido cloridrico. Viene facilmente decomposto a caldo dalla soluzione di potassa, con formazione di un prodotto aranciato, pochissimo solubile negli ordinarî solventi.

gr. 0,1749 di sostanza diedero gr. 0,4993 di CO_2 e gr. 0,0610 di H_2O
» 0,1205 » » 0,3437 » » 0,0421 »
» 0,0785 » c. c. 2 di azoto a 7° e 757 mm.

Da cui in 100 parti:

C	77,85	77,78	—
H	3,87	3,88	—
N	—	—	3,09

(1) A questo riguardo però abbiamo notato il fatto curioso che la sostanza, una volta riprecipitata e secca, non si ridiscioglie più negli alcali.

Per un composto $C_{34}H_{19}NO_5$ (1), derivato da una molecola di pirrolo e 3 di naftochinone, si calcola:

C	78,31
H	3,64
N	2,69

Pirrolo e naftochinone agiscono lentamente a freddo, anche in assenza di solventi; non abbiamo ancora esaminati i prodotti che in tal modo si formano, e ci siamo limitati a constatare che la massa, d'un viola scuro e che manda odore di isonitrile, contiene anche in questo caso naftoidrochinone.

Ossidazione del pirrolo. — Venne impiegata una quantità di peridrol Merck inferiore a quella che si adopera per la preparazione dei neri del pirrolo.

Alla soluzione di 5 gr. di pirrolo in circa 50 c. c. di acido acetico glaciale vennero aggiunti 5 gr. di peridrol e si lasciò per una settimana, alla temperatura invernale. Trascorso questo tempo il liquido, fortemente colorato in bruno ed appena torbido, si trattò dapprima con soluzione di carbonato sodico e poi con eccesso di carbonato in polvere. Si filtra per eliminare una polvere nera, un nero di pirrolo, che si è separato per tale trattamento e che pesa gr. 1,3; ed il liquido limpido, e colorato in giallognolo, viene estratto ripetutamente con etere che prima è stato distillato sopra potassa. Si ottengono così gr. 0,6 di prodotto che viene purificato ricristallizzandolo un paio di volte dal benzolo bollente. Si presenta sotto forma di aghi splendenti, quasi incolori, che fondono verso 136° in un liquido giallognolo; a temperatura più elevata, verso 200°, ed all'aria, il liquido diventa nero e manda vapori che colorano intensamente in rosso il fuscello di abete bagnato con acido cloridrico.

All'analisi diede numeri che concordano abbastanza bene con quelli richiesti dalla formola

$$C_8H_{10}N_2O.$$

gr. 0,1408 di sostanza diedero gr. 0,3304 di CO_2 e gr. 0,0830 di H_2O
» 0,1067 » » c. c. 16,5 di azoto a 10° e 758 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato
C	63,99	64,00
H	6,54	6,66
N	18,61	18,66

(1) Ci sembra assai poco probabile il caso che possa trattarsi di un prodotto di addizione di idronaftochinone ad un derivato chinonico, come avviene nei chinidroni.

La piccola quantità di prodotto, e forse non perfettamente puro, che avevamo a nostra disposizione, non ci ha permesso di eseguire anche una determinazione di peso molecolare; lo faremo appena potremo avere altro pirrolo. Però altre formole, contenenti meno idrogeno ma più complicate, ci sembrano poco probabili, data la temperatura relativamente bassa cui fonde la sostanza (1).

Il prodotto ingiallisce facilmente alla luce, e la sua soluzione acquosa ha un comportamento molto simile a quello del pirrolo stesso. Con qualche goccia di acido solforico diluito ed una traccia di bicromato, si colora prontamente in bruno e dopo qualche ora deposita una polvere nerissima. Con acido nitroso assume dapprima una colorazione gialla e poi separa del pari polvere nera. Lo stesso fa con percloruro di ferro. Con una traccia di nitroprussiato e potassa dà una magnifica colorazione violetta che, per trattamento con acido acetico, passa all'azzurro intenso; è questa la reazione di Thormählen per alcuni derivati dell'indolo, ma, come io ho fatto vedere (2), essa viene presentata in modo spiccato soprattutto dal pirrolo.

La soluzione alcoolica resiste più di un minuto al permanganato.

Evidentemente si tratta di uno dei primi termini di ossidazione del pirrolo; ma, come abbiamo già detto, gli scarsi rendimenti e la mancanza di prodotti non ci hanno permesso di studiarlo in modo più approfondito.

Comunichiamo con tutto riserbo i risultati di queste esperienze di carattere più che altro preliminare ed orientativo e che perciò attendono la conferma dagli altri studî che abbiamo in corso di esecuzione.

(1) Come è noto, l'α-metilindolo, per lo stesso trattamento, fornisce un prodotto nel quale due atomi di idrogeno di due molecole dell'indolosono sostituiti da un atomo di ossigeno, ed identico al composto avuto in modo analogo da Plancher [questi Rendiconti, *20*, (1911), 1° sem., 453].

(2) Questi Rendiconti, *27* (1918), I, pag. 1.

Fisica. — *Sulla gravitazione.* Nota VI del Corrisp. Q. Majorana.

Perfezionamento nel controllo dei livelli del mercurio. — Il controllo dei livelli del mercurio rispetto all'involucro V ed alla sfera *m* è apparso, nel corso delle esperienze, se eseguito come è stato detto nella Nota precedente, alquanto difettoso. La prima causa di errore dipendeva dal fatto che, per quanto fosse lento il moto di efflusso o di deflusso del mercurio, e per quanto fossi pronto a tirare il cordoncino del rubinetto allo spegnersi ed allo accendersi delle lampadine, la chiusura di questo avveniva con alquanto ritardo. È vero che i due ritardi in media si compensavano, giacchè il livello superiore risultava alquanto più alto e l'inferiore alquanto più basso; ma in ciò poteva risiedere una causa di errore o di irregolarità dei fenomeni osservati. Una seconda causa, a cui non pensai dal principio, ma che si è appalesata come inevitabile nel corso delle esperienze, è la seguente:

Per quanto il mercurio sia originariamente pulito, finisce, alla lunga, per sporcarsi alquanto, e le impurità vengono a raccogliersi alla sua superficie. Tale fatto, che è tanto più notevole in quanto che si tratta di una quantità rilevante di quel liquido, è dovuto al dover esso traversare ripetutamente lunghe connessioni di vetro, gomma, legno, ecc. Ma di preferenza le dette impurità vengono a galleggiare sul mercurio, quando esso trovasi al livello inferiore del vaso U: mentre, quando questo è completamente pieno, la superficie di detto metallo è di solito perfettamente specchiante. Avviene, in conseguenza di ciò, che il contatto dell'asticina P si interrompe alquanto in ritardo, cioè per un livello del mercurio inferiore al prestabilito; e l'inconveniente è causato da qualcuna di quelle impurità che forma una specie di ponte, più o meno lungo, fra l'asticina P ed il mercurio. Per contro, esso non si verifica per il contatto P'. Tutto ciò può dunque facilmente occasionare dissimmetria di uno sino a due millimetri, fra i due livelli di mercurio rispetto al centro della sfera *m*.

Dopo aver cercato di eliminare variamente tale inconveniente, introdussi nell'apparecchio il seguente perfezionamento: Un galleggiante di piombo, K, verniciato con ceralacca e del peso di 300 gr., è portato da un filo di argentana di 0,2 mm. di diametro avvolto e fissato su di una gola della puleggia O di 10 cm. di diametro. Su di una seconda gola della stessa puleggia, è fissato, con filo simile, un secondo peso, alquanto minore, di 250 gr. La puleggia O appoggia, col suo sottile asse, sui bordi di altre quattro puleggie, come nel ben noto congegno della macchina d'Atwood.

L'affluire ed il defluire del mercurio costringono, per lo spostamento del galleggiante K, la puleggia O a ruotare di un angolo massimo di circa 120°.

L'asse della puleggia O porta un pezzo di ottone foggiato a spirale, e su di questo appoggia un leggero braccio elastico portante uno specchietto S', che così viene a ruotare di un certo angolo, pel passaggio del mercurio dall'uno all'altro livello. Le cose sono regolate in guisa che un raggio luminoso battendo su S' e venendo riflesso ai soliti 12 metri di distanza al posto di osservazione, si sposta di circa 80 cm. per lo scambio dei due livelli di mercurio; con ciò si può seguire, regolarmente e senza salti, il movimento del mercurio in U. La disposizione, che è realizzata con grande accuratezza, controlla i livelli del mercurio con tutta sicurezza, dentro 1 o 2 decimi di millimetro; essa consente inoltre di far arrestare il mercurio in qualsiasi punto intermedio della sua corsa, permettendo certe osservazioni sussidiarie, di cui sarà detto in seguito.

Indice luminoso della bilancia. — Nel posto di osservazione e di comando dell'esperienza, nel piano cioè del giogo della bilancia ed a 12 metri di distanza da questa trovasi, oltre gli altri congegni, una scala verticale graduata in millimetri, lunga 50 cm. Essa serve all'osservazione delle oscillazioni della bilancia, mediante il raggio di luce riflesso dallo specchio S (fig. 4) del giogo. La ragione della grande distanza di tutti questi congegni, dalla bilancia, risiede, oltre che nella opportunità di evitare così a questa scosse meccaniche o perturbazioni termometriche, nel fatto che in tal guisa rimane di molto accresciuta la sensibilità nelle letture di oscillazioni. Lo specchietto S è concavo, di circa 1 metro di fuoco; ed il raggio che lo colpisce è dato dalla luce opportunamente schermata, proveniente da una lampada elettrica $^1/_2$ watt, a corto filamento. Un tratto orizzontale di questo provoca la formazione di un'immagine ingrandita, ma con bordi sufficientemente netti, sulla scala a 12 metri. Particolari cure si sono avute per ottenere questo risultato: infatti è occorso scegliere lo specchio fra parecchi, prima di ottenere, in tali condizioni, la sufficiente nettezza dell'immagine. Inoltre, ottimi specchi si deformano talvolta, per la tensione generata dal mastice che li fissa alla montatura del giogo, in guisa da far perdere del tutto quella nettezza.

Non tutte le lampadine elettriche $^1/_2$ watt sono poi adatte allo scopo: il filamento della maggior parte di quelle che sono in commercio, oltre ad essere foggiato in sottil spirale, si sposta progressivamente per azione della gravità o di altra causa, quando è incandescente; con ciò si ha una ragione di più, di instabilità dello zero della bilancia, Avevo, per qualche tempo, provato ad adoperare filamenti di lampade Nernst, che, per la loro forma e rigidità, sembravano meglio prestarsi allo scopo; ma dovetti dopo varî tentativi, scartarli per un fatto che dapprincipio non sospettavo. E, cioè, essi appariscono tremolanti, in conseguenza delle correnti d'aria che si formano nella loro vicinanza. Il filamento della lampada $^1/_2$ watt non presenta tale

inconveniente; ma occorre che esso sia corto e rettilineo, al fine di evitare l'altro della progressiva sua deformazione.

Con tali avvertenze, alla distanza di 12 metri dalla bilancia, si può ancora apprezzare sulla scala millimetrata, ad occhio nudo o meglio con una lente di ingrandimento, e con sufficiente sicurezza, il decimo di millimetro di spostamento del raggio luminoso.

Perturbazioni calorifiche. — La bilancia descritta, con la sua custodia, è rivestita da un triplice involucro di grosso tessuto di pelo di camello, allo scopo di ridurre gli eventuali squilibrî di temperatura fra i bracci del giogo. Squilibrî nocivi non sono da temersi per la presenza o l'assenza del mercurio nel recipiente U. Infatti, ancorchè le particelle residue di aria, esistenti intorno alla sfera di piombo m, variassero di temperatura (e ciò per conduzione a traverso l'involucro V, il cuscinetto sferico di aria e l'altro involucro V'), tali variazioni sarebbero senza influenza apprezzabile.

Alla pressione, certamente non superiore ad un decimo di millimetro di mercurio, un grado centigrado produce una variazione di spinta, su m, 7600 volte più piccola che non a pressione ordinaria, e cioè:

$$\frac{4}{3} \cdot 3^3 \cdot \frac{0.0013}{273.7600} = \text{gr. } 0{,}000.000.71.$$

Ma un grado centigrado di squilibrio è cosa eccessiva; al più quello squilibrio può forse raggiungere $^1/_{10}$ di grado, il che farebbe una variazione di spinta di mg. 0,0001 circa, cioè dieci volte meno del limite di precisione ricercato. Effettivamente poi, ancorchè quello squilibrio si avesse a manifestare, non è probabile che nei cinque minuti primi, circa, del corso di una esperienza (vedi appresso) l'ambiente quasi vuoto, in cui si trova la sfera di piombo, abbia potuto cambiare di temperatura.

La stanza di esperimento, tenuta con le imposte chiuse, ha una temperatura che non varia, nel corso della giornata, per più di due gradi; nei mesi estivi, questa variazione è, per l'assenza dei caloriferi, ancora minore. Inoltre, anche per evitare perturbazioni maggiori, il posto di osservazione e di comando delle esperienze (situato, come più volte si è detto, a 12 metri dalla bilancia) si trova in una stanza separata: i raggi di luce del controllo dei livelli del mercurio e del giogo, vi arrivano attraverso una fenditura, praticata in uno spesso muro divisorio. Perturbazioni, per il lieve calore generato dalle due lampadine elettriche che formano i raggi luminosi riflessi dagli specchi S ed S', non sono da temersi; al più, può avere qualche lieve influenza il calore del raggio incidente su S, situato sul giogo; ma in ogni caso essa è assai regolare, e, con osservazioni incrociate, può con tutta sicurezza essere eliminata dal computo dei fenomeni da constatare.

Instabilità dello zero. — Quando tutto l'apparecchio è pronto a funzionare, si comincia ad equilibrare il giogo, regolando i pesi F (fig. 4) in

guisa che l'indice a lettura diretta, H, oscilli liberamente intorno allo zero. Poi si comincia a fare il vuoto, osservando sia H, sia l'indice luminoso a 12 metri. Si scorge sempre in tale operazione, un progressivo spostamento dello zero, dovuto, in massima parte, al non uniforme sprigionamento di vapori dalla superficie del giogo, della sfera e dei loro attacchi. Si segue tale fenomeno, cercando di riportare l'indice H a zero, col cavalierino; e quando, dopo qualche ora, si è riusciti in ciò, si lascia il giogo abbassato la pompa funzionante, possibilmente anche durante la notte. Dopo circa 24 ore, si osserva ancora lo zero e se ne correggono gli spostamenti; alla fine, esso acquista una posizione sufficientemente stabile, ma mai del tutto fissa. Osservando le oscillazioni della bilancia, si constata uno spostamento progressivo, di solito non inferiore a circa 5 mm per ora, sulla scala a 12 metri, verso l'alto oppure verso il basso. Ciò è dovuto sia a variazioni dello stato superficiale del giogo, sia (e più probabilmente) a perturbazioni termometriche. Ma, così ridotta, la instabilità dello zero non ha alcuna influenza sulle misure.

Se il funzionamento della pompa viene interrotto, per ragioni di prudenza, nelle notti in cui non si lavora, ciò non deve mai accadere durante il corso delle osservazioni; basta infatti la variazione di pressione sino ai $^7/_{10}$ di mm. massimi, che l'apparecchio raggiunge se abbandonato a sè, per modificare anche di molto la posizione di riposo; ciò è una conseguenza di variazioni nello stato superficiale del giogo, piuttosto che nell'equilibrio delle varie spinte. Ora, per quanto si è detto, non è opportuno di lavorare con $^7/_{10}$ di mm. di pressione, potendo le variazioni di temperatura, indotte dalla presenza del mercurio in U, esercitare qualche influenza; per cui è sempre consigliabile, prima di iniziare una serie di esperienze, di mettere in funzione permanentemente la pompa già da qualche ora.

Perturbazioni sensibili sulla bilancia esercitano le scosse meccaniche. Quantunque il pavimento della stanza di esperimento sia costituito da solidissime vôlte reali, ed i muri del fabbricato sieno assai spessi, tremolii provenienti, più che altro, dalle vie cittadine circostanti, si trasmettono facilmente all'indice luminoso. Essi si palesano, di solito, con la sparizione della nettezza dei bordi dell'immagine; questi cominciano rapidamente ad oscillare con escursioni talvolta di 3 o 4 mm. Il fatto è di solito causato dal passaggio dei trams elettrici, o dei carri pesanti. Ora, tali scosse possono disturbare in diversa guisa le misure: nel caso meno sfavorevole, il giogo può perdere parte della sua energia cinetica, e le oscillazioni vengono più o meno smorzate. Questo fatto non avrebbe per conseguenza che la perdita della lettura immediatamente successiva. Ma avviene più facilmente che quelle scosse occasionino anche un sensibile spostamento della posizione di riposo della bilancia; ciò deve essere dovuto ad una modificazione dell'assestamento molecolare del giogo, o del modo di appoggio dei tre coltelli della bilancia.

La constazione di tali fatti mi ha indotto a sperimentare, per le misure più delicate, nel corso della notte, dalle ore 1.30′ alle 4.30′, o nei giorni di sciopero generale (13, 14, 15 giugno; 20, 21 luglio 1919), quando cioè principalmente le scosse dei trams erano evitate.

Per terminare di dire della stabilità dello zero, avverto ancora che, data la grande sensibilità della bilancia (vedi appresso), non si debbono mai fare osservazioni comparative, alzando od abbassando il giogo alternativamente anzi è opportuno di lasciar questo abbassato per più giorni, prima di cominciare le osservazioni stesse.

Sensibilità della bilancia. — Il carico della bilancia è di circa 1300 gr. per braccio, ed occorreva accrescere al massimo la sua sensibilità. Ora, a braccia scariche si può raggiungere facilmente, regolando il centro di gravità del giogo, una sensibilità di circa 10 parti della scala a lettura diretta, per mg: a ciò corrisponde uno spostamento del raggio luminoso riflesso, a 12 metri, circa 60 volte maggiore, cioè di circa 500 mm. Ma, a braccia cariche, sia per difetto costruttivo, sia per la deformazione del giogo, la sensibilità rimane di molto ridotta. Rialzando alquanto, in tali condizioni, il peso a vite che si trova infilato sull'indice della bilancia, si può di nuovo aumentare la sensibilità: ma non conviene riportarla al valore suddetto, perchè altrimenti le oscillazioni di quella diventano troppo lente; mi sono quindi accontentato di circa 200 a 300 mm. per mg. Se allora si scaricano nuovamente le braccia della bilancia, staccando le due sfere m ed m', essa rimane folle, la qual cosa non ha importanza. Col carico delle sfere m ed m', la durata delle oscillazioni semplici è di circa 70″; ma, dopo aver abbassato il giogo, la sensibilità non rimane costante; essa va anzi diminuendo col tempo, insieme con la durata delle oscillazioni. Così, dalle più recenti osservazioni da me fatte, ricavo la seguente tabella:

Giogo abbassato alle ore 9,30′ del 16 luglio 1919:

Data	Ora	Durata d. oscillaz.	Sensibilità p. *mg*.
16 luglio	9,40′	62″	mm. 322
» »	17.25′	57″	» 225
17 »	4.35′	55″	» 182
19 »	17,45′	50″	» 175
20 »	11,50′	50″	» 171
20 »	18,0′	49″	» 172
21 »	17,0′	49″	» 171

Dalla quale si rileva che la sensibilità, dopo essere caduta da 322 a 182 in circa 30 ore, è rimasta presso a poco costante, per gli altri quattro giorni. Per cui, occorre lavorare a giogo abbassato da almeno 24 ore, per mantenere le condizioni di sensibilità all'incirca costanti.

Da quanto precede risulta che, in ogni modo, si deve controllare sovente, nel corso delle esperienze, il valore della detta sensibilità. Non conviene però turbare l'andamento delle oscillazioni, con l'entrare sovente nella stanza della bilancia, ed ancora più col manovrare il congegno del cavalierino o, peggio, quello per il rialzo del giogo. Ho preferito quindi determinare spesso la sensibilità, servendomi dell'effetto newtoniano diretto, di una certa quantità di mercurio nel vaso U. Si comprende infatti che, se questo non è completamente pieno, si crea una dissimmetria nella posizione di quel liquido, rispetto alla sfera di piombo m, e, in conseguenza, una certa forza agente su questa, che si può *a priori* calcolare. Tale forza è massima quando il recipiente U è riempito solo fino a metà: il che si controlla sia con la terza lampadina, sia col raggio riflesso dallo specchio S'.

Ora, l'espressione della forza newtoniana occasionata dalla massa di mercurio così ridotta, come sarà stabilito in seguito, è data da

$$F = \pi k m \vartheta (2a + 2R - 2\sqrt{a^2 + R^2} - r),$$

dove k è la costante di attrazione universale; m, la massa della sfera di piombo; ϑ, la densità del mercurio; a la mezza altezza del cilindro di mercurio che sarebbe contenuto nel vaso U, se pieno; R il suo raggio; ed r il il raggio dell'involucro V (fig. 4). Si ha ora:
$m = 1274$ gr.; $\vartheta = 13{,}60$; $a = 10{,}585$ cm.; $R = 10{,}925$ cm.; $r = 3{,}95$ cm.; ed essendo $k = 6{,}68\text{-}10^{-8}$, si ha:

$$F = 0{,}0319 \text{ } dine = 0{,}0326 \text{ mg.}$$

Se la sensibilità della bilancia è di 171 millimetri per milligrammo, l'effetto di metà della massa di mercurio, corrisponde a

$$0{,}0326 \,.\, 171 = 5{,}57 \text{ mm.}$$

Osservazioni numeriche, che per brevità non riporto, confermano l'esattezza di questo valore, almeno dentro la prima cifra decimale.

Questo metodo di controllo della sensibilità si è appalesato sufficientemente approssimato per lo scopo delle presenti ricerche, e, in ogni caso, più rapido e sicuro del consueto, fondato sull'uso del cavalierino. Incidentalmente osservo che il metodo può anche servire, come quello della bilancia di Cavendish, per la determinazione della costante newtoniana. È però da osservare che, forse, il risultato non debba in ogni caso corrispondere alle previsioni teoriche, in conseguenza dell'*effetto di schermo della massa di mercurio, sottostante alla sfera di piombo, sulla gravità*: tale effetto, la cui constatazione è lo scopo delle presenti ricerche, esiste realmente, come farò vedere in seguito. In sostanza, così operando, il valore osservabile per F risulta alquanto più piccolo; ma, se mai, si tratta di una piccola differenza inferiore ai 2 o 3 decimi di divisione, che non può turbare di molto le

determinazioni di sensibilità. Comunque, il metodo di determinazione della sensibilità, fondato su tale azione newtoniana, dà risultati ottimi, potendosi confrontare, sperimentalmente ed una volta tanto, questi con quelli che si ottengono servendosi del cavalierino.

Possibili fughe di aria ed azioni meccaniche. — In sul principio delle mie ricerche, una causa frequente di perturbazione era costituita da lievissime fughe di aria nell'interno della bilancia. Di esse, per dire il vero, non mi potevo accorgere se non col fatto della mancanza di tenuta del vuoto, quando veniva fermata la pompa. L'artificio del doppio involucro V V′, fu anche adottato, in vista di eliminare la maggiore azione perturbatrice che le fughe stesse esercitano sulle misure. Infatti, se avessi adoperato solo un involucro, sul quale il mercurio sarebbe venuto ad adagiarsi, le eventuali falle si sarebbero otturate, durante la presenza del liquido, per riaprirsi a mercurio rimosso. L'ingresso di aria avrebbe turbato così la posizione di riposo della bilancia periodicamente, inducendo in grave errore nell'apprezzamento dei fenomeni. Col doppio involucro, questo inconveniente è completamente eliminato; d'altronde, quando arrivai a trovare il modo di masticiare quasi perfettamente l'esterno della custodia della bilancia, ogni pericolo di ingresso di aria venne eliminato.

Ma il doppio involucro V V′ ha un'altra funzione importantissima: di rendere cioè completamente indipendente il sistema *bilancia, sfera m, involucro* V, dall'altro *recipiente* U, *involucro* V. Avevo, al principio delle esperienze, connesso rigidamente i due tubi N e T; mi ero poi assicurato che l'apporre dei pesi (sino a 200 kg.) nelle vicinanze dei piedi di U, non portava alcuna perturbazione allo zero della bilancia; per cui ritenni che questo non potesse venire spostato, per azione statica del peso del mercurio. In ciò fui confortato da un inesatto apprezzamento: pensavo cioè che, anche nel caso in cui il peso del mercurio avesse costretto il giogo ad abbassarsi per trazione del tubo D, ciò sarebbe stato senza influenza sulla posizione di riposo dell'indice luminoso sulla scala a 12 metri, giacchè il giogo, libero di oscillare, non avrebbe potuto cambiare di posizione angolare. Dovetti però, in seguito, riconoscere per esatta questa seconda parte del mio giudizio, non la prima. Infatti, la posizione dell'indice luminoso non sarebbe cambiata, se lo specchietto S, destinato a riflettere la immagine del filamento luminoso, fosse stato piano. Ma, come è facile riconoscere, uno specchietto concavo, simile a quello da me adoperato, trascina con sè l'immagine luminosa reale da esso formata, se esso si sposta parallelamente a sè stesso e normalmente al suo asse ottico. Ora, benchè i pesi posti sul pavimento non esercitassero alcuna influenza sull'indice luminoso, dovetti, nell'aprile scorso, constatare che il mercurio costringeva il fondo del recipiente U a deformarsi, abbassandosi per circa 2 decimi di millimetro, al centro. Questo spostamento, trasmettendosi alla bilancia attraverso il tubo D, mi aveva indotto in un

apprezzamento errato: che cioè il peso della sfera di piombo venisse a crescere per la presenza del mercurio. Le osservazioni erano così concordanti, e la causa dello apparente aumento di peso così delicata e nascosta, che, non sospettandola affatto, non esitai ad annunziare allora il risultato delle esperienze in quel senso. In seguito, essendomi accorto dell'errore, lo eliminai completamente, togliendo qualsiasi connessione meccanica tra il serbatoio di di mercurio U e la bilancia. Rimaneva il dubbio che una azione più piccola si potesse trasmettere dal pavimento sostenente il mercurio e la bilancia, attraverso il muro e la mensola L (fig. 4). Ma accurate ricerche, scartarono del tutto questa possibilità. Così pure è da escludere qualsiasi influenza della varia posizione del mercurio, sulla stabilità delle lampadine di projezione, illuminanti gli specchi S ed S'.

Metodo di osservazione. — Passo ora a descrivere il metodo adottato per l'osservazione dell'azione del mercurio sulla sfera *m*. Dirò anzitutto che, per determinare la posizione di riposo della bilancia, ho adottato il comune metodo della lettura di un numero dispari di posizioni estreme delle oscillazioni del suo giogo, e propriamente tre. Non conviene scegliere un numero maggiore, dovendo rendere il ciclo delle varie osservazioni il più rapido possibile. L'indice luminoso del giogo raramente apparisce in riposo; ma, se ciò accadesse, esso comincia ad oscillare, non appena si provoca uno spostamento del mercurio contenuto nel recipiente U; ciò in conseguenza del manifestarsi di forze newtoniane. L'ampiezza massima delle escursioni, così provocata, può essere di circa 5 millimetri.

Come già si disse, per inevitabili variazioni di temperatura, la posizione di riposo della bilancia si va continuamente spostando, sulla scala verticale, e ciò ora in basso, ed ora in alto; ma questo fatto si svolge con grande lentezza, e abbastanza regolarmente. In ogni modo, volendo studiare l'azione della presenza del mercurio, è bene procedere con una certa rapidità al fine di poter ritenere che la variazione dello zero sia, nel corso di tre serie di osservazioni consecutive, sensibilmente lineare. Così, osservando prima la posizione di riposo dell'indice luminoso *senza* mercurio, poi *con* mercurio, poi di nuovo *senza*, si fa in seguito la media fra la prima e la terza osservazione, e poi la differenza fra questa media e la seconda osservazione.

Per ridurre al minimo il tempo intercedente fra le singole osservazioni, occorre far sì che il mercurio fluisca piuttosto rapidamente dal recipiente U ai sei serbatoi, e viceversa. E, perchè ciò avvenga, ho accresciuto sino a circa 2 cm. il diametro del tubo adduttore del mercurio, onde diminuire la resistenza al passaggio di questo, ed arrivare a poter compiere quella operazione in circa tre minuti primi. Siccome la durata di ciascuna oscillazione semplice è di circa un minuto primo, così occorrono circa due minuti per le tre letture necessarie alla determinazione di una posizione di riposo. In tutto, ciascuna serie di operazioni, cioè afflusso del mercurio (o deflusso) e tre let-

ture di oscillazioni, richiede circa cinque o sei minuti primi. Una determinazione dell'effetto della presenza del mercurio si fa, dunque, in circa quindici minuti primi. Ma, di solito, non è bene limitare le osservazioni ad una sola determinazione; ed ho infatti sempre preferito continuare le osservazioni per due o tre ore di seguito, facendo fluire o defluire alternativamente il mercurio nel o dal recipiente U. Tali osservazioni sono fatte mentre si controllano dallo stesso posto di osservazione, a 12 metri dalla bilancia e senza mai rientrare nella stanza di questa, le posizioni degli indici luminosi del giogo e del congegno per i livelli del mercurio, ed inoltre manovrando a suo tempo la cordicella per il tiro del rubinetto.

Ciascuna serie va iniziata dopo che il giogo è stato abbassato da almeno 24 ore, e che la pompa abbia lavorato tranquillamente e senza scosse, da più ore; come si è detto, occorre scegliere per ciò i periodi di assoluta tranquillità: la notte od i giorni di sciopero generale (sotto tal riguardo utili).

Va ora notato che le letture di oscillazioni *con* o *senza* mercurio, debbono essere iniziate regolarmente ad intervalli di tempo costanti. Se non si adottasse tale avvertenza, si potrebbe incorrere in grave errore, causato dall'incostanza della posizione di riposo. Supponiamo infatti, come realmente avviene nella mia disposizione, che il tempo impiegato ad aspirare il mercurio sia più breve di quello necessario perchè vi rientri. Suppongo inoltre, per un momento, che l'azione ricercata del mercurio, sul peso della sfera di piombo, manchi del tutto; e che inoltre lo zero della bilancia si vada spostando sulla scala verticale dalla cifra 0 verso 500, cioè verso il basso. Procedendo alle letture di oscillazioni, subito dopo che il livello del mercurio sia stato raggiunto, avviene che il tempo t_1, fra l'osservazione *con* mercurio e la seguente *senza* mercurio, è più breve del successivo tempo t_2 fra *senza* mercurio e *con* mercurio. Diciamo $C_1, S_2, C_3, S_4, C_5, S_6, \ldots$ le successive determinazioni delle posizioni di riposo, fatte *con* o *senza* mercurio; se v rappresenta la velocità costante di spostamento dello zero della bilancia, si vede facilmente che

$$\frac{C_1 + C_3}{2} - S_2 = C_3 - \frac{S_2 + S_4}{2} = \frac{C_3 + C_5}{2} - S_4 = \ldots = v\,\frac{t_2 + t_1}{2}\,;$$

cioè la posizione di riposo con mercurio apparisce sempre più in basso di quella senza mercurio; l'esperienza induce così nell'apprezzamento di un falso effetto. Il rovescio accadrebbe se $t_2 < t_1$, oppure se il moto dello zero della bilancia fosse diretto verso l'alto.

Tutto ciò non può accadere se $t_1 = t_2$; la quale condizione è facile a realizzare, servendosi di un cronometro nelle letture delle oscillazioni. In pratica, siccome l'indice luminoso oscilla regolarmente (salvo lievissimi impulsi impressi al giogo dall'azione newtoniana del mercurio saliente o discendente

nel recipiente U), basta, pur guardando il cronometro per controllo, iniziare ciascun gruppo di letture, dopo un numero determinato e costante di oscillazioni semplici: a seconda dei casi, io ho fissato questo numero a 7 od 8. Si potrebbe per altro obbiettare che gli impulsi suddettti, manifestandosi differentemente nelle due fasi di movimento del mercurio, occasionino differenze fra le durate di oscillazioni successive. Ora, di fatto ciò non avviene in misura sensibile; ma, del resto, l'errore che ne deriverebbe, verrebbe eliminato con più serie di osservazioni, fatte con zero della bilancia ora ascendente, ora discendente. Ciò si ottiene a caso, giacchè non si possono predisporre a volontà, le perturbazioni termometriche che occasionano tal movimento dello zero.

Fisiologia. — *Ricerche sulla ghiandola salivare posteriore dei cefalopodi.* III: *Indipendenza dell'attività secretiva dalla presenza di ossigeno libero.* Nota del Corrisp. Fil. Bottazzi.

Fino a pochi anni or sono è stato accettato come dogma il principio che l'ossigeno libero sia indispensabile allo svolgimento di qualsiasi attività funzionale.

Una più minuta analisi sperimentale dell'attività muscolare, però, ha messo in chiaro il fatto sommamente importante, che, in questo caso, l'ossigeno propriamente non è indispensabile alla funzione contrattile (i muscoli possono continuare a contrarsi per parecchio tempo in ambiente del tutto privo di ossigeno libero), ma alla restaurazione della capacità funzionale del tessuto, il quale, in assenza di ossigeno, finisce sempre, dopo un certo tempo, per presentare i fenomeni della fatica: restaurazione, durante la quale avviene la ossidazione dell'acido lattico formatosi durante l'attività. Scissa la funzione muscolare in almeno due processi successivi distinti, per quanto intimamente fra loro connessi (la contrazione propriamente detta, e la restaurazione del muscolo nello *status quo ante*), si è visto che l'ossigeno è necessario, non perchè possa svolgersi il primo processo, ma per il secondo. Infatti il consumo di ossigeno, la neoformazione di acido carbonico e gran parte della produzione di calore non coincidono con l'atto della contrazione, ma seguono ad esso, e talora si prolungano per un tempo variabile dopo che la contrazione si è compiuta. Con l'atto della contrazione coincide una piccola produzione di acido carbonico e di calore, che non dipende da processi ossidativi, e quindi non occorre qui prendere in esame.

Per quanto riguarda le ghiandole, il principio dianzi accennato della indispensabilità dell'ossigeno continua ad essere accettato da tutti i fisiologi indistintamente. Infatti, la conchiusione generale che si può trarre dalle più

recenti ricerche fatte a questo riguardo è, che la ghiandola salivare e il pancreas hanno bisogno assolutamente di ossigeno per funzionare. Debbo tuttavia rammentare che Demoor (1) ha visto qualche volta la secrezione salivare continuare regolarmente e abbondantemente, anche quando la ghiandola era irrorata con siero carico di CO_2; e che, secondo Barcroft e Piper (2) e Barcroft e Kato (3), il consumo di ossigeno da parte della ghiandola salivare attiva si verifica, non soltanto durante la secrezione, ma anche più tardi, e può durare perfino sette minuti dopo che l'emissione del secreto è cessata. Quest'ultimo fatto suggerisce un'analogia coi muscoli, che merita tutta la nostra attenzione, e che Bayliss (4) non trascura di segnalare. Comunque sia, sta di fatto che, fino ad oggi, non solo non è dimostrato che alcuna ghiandola possa secernere senza ossigeno, ma nemmeno tale ricerca è stata da alcuno sistematicamente intrapresa. Infatti gli esperimenti, concernenti il modo di comportarsi delle ghiandole durante l'asfissia o la compressione delle rispettive arterie e simili, non possono essere utilizzati al fine di vedere se le ghiandole possano o no secernere in assenza di ossigeno.

Ho fatto le mie ricerche sulla *ghiandola salivare posteriore* dell'*Octopus macropus*. Non conosco altro organo ghiandolare di animale pecilotermo più conveniente per indagini sull'attività secretiva, per le ragioni che ho esposte in mie precedenti pubblicazioni (5). Esso è da preferirsi alla ghiandola sottomascellare del cane e del gatto, per gli stessi motivi per i quali più comodamente si sperimenta sui muscoli della rana che non su quelli dei mammiferi. D'altro canto, la *ghiandola salivare posteriore* dell'*Octopus* appartiene al tipo di quelle ghiandole che, come le salivari dei mammiferi, funzionano sotto l'influsso di stimoli nervosi, non al tipo di quelle altre che, come il pancreas, funzionano prevalentemente sotto l'influsso di ormoni.

Due sono i mezzi coi quali possiamo impedire i processi di ossidazione in un tessuto vivente: 1°) tenendolo in uno spazio evacuato totalmente, o quasi, mediante una pompa a mercurio, o mediante una pompa rotativa che faccia un vuoto quanto più perfetto è possibile; 2°) tenendo il tessuto im-

(1) J. Demoor, *Le mécanisme intime de la sécrétion salivaire* (*action de la corde du tympan*; *rôle des substances excitatrices*). Arch. int. de physiol., XIII, pag. 187, an. 1913.

(2) J. Barcroft and H. Piper, *The gaseous metabolism of the submaxyllary gland, with especial reference to the effect of adrenaline and the time relation of the stimulus to the oxydation process.* Journ. of physiol., XLIV, pag. 359, an. 1912.

(3) J. Barcroft and T. Kato, *Effects of functional activity on striated muscle and the submaxyllary gland.* Philosophical Transaction of the roy. Soc. of London (B), CCVII, pag. 149, an. 1916.

(4) W. M. Bayliss, *Principles of general physiology*, pag. 342. London, an. 1915.

(5) Fil. Bottazzi, *Ricerche sulla ghiandola salivare posteriore dei cefalopodi.* Pubbl. della Staz. zool. di Napoli, I, pp. 59-146, an. 1916; II. Ricerche di fisiol. e chim. biol. della Staz. zool. di Napoli, I, pp. 69-148, an. 1918; Note I e II in Rend. R. Accad. d. Lincei (5), XXVII (2° sem.), pp. 191 e 227, an. 1918.

merso, o facendo circolare per esso una soluzione di cianuro sodico, che ha, come ora è dai più ammesso, la proprietà di inibire i processi di ossidazione in qualsiasi protoplasma, anche in presenza di una grande quantità di ossigeno libero: in altre parole, di rendere l'ossigeno inutilizzabile dai tessuti per gli ordinarî processi di ossidazione.

Io mi sono servito dell'uno e dell'altro mezzo.

Ho stimolato la *ghiandola salivare posteriore* dell'*Octopus macropus* tenuta sotto una piccola campana di vetro, nella quale, mediante una pompa rotativa (fabbricata dal Corino di Torino), facevo il vuoto durante tutto l'esperimento. Con questo mezzo sono riuscito ad abbassare la pressione atmosferica, nello spazio chiuso della campana, fino a 18 mm. Hg. Non sono riuscito a raggiungere una pressione inferiore, probabilmente perchè la chiusura a livello delle connessioni fra i tubi non era perfetta.

In parecchi esperimenti — durante i quali ho tenuto, alla temperatura media dell'ambiente di 20° C, la ghiandola immersa in sangue dello stesso animale, o in acqua di mare (liquidi che permettono la sopravvivenza dell'organo e la continuazione della funzione ghiandolare) ho osservato che l'attività secretiva dell'organo rimane per un tempo considerevole (da mezz'ora a un'ora e più) inalterata, in quanto che, facendo stimolazioni periodiche a intervalli convenienti di 2 o 5 o più minuti, la ghiandola reagisce a ogni stimolazione, non solo con una vivace contrazione del suo condotto escrettore e dei due corpi, ma anche con l'emissione di secreto a gocce, quasi come alle stimolazioni all'aria libera fatte prima di esporre la ghiandola alla pressione bassissima di 18 mm. di Hg, e dopo.

Risultati analoghi ho ottenuto servendomi del cianuro sodico, come mezzo per abolire i processi d'ossidazione nell'organo. Al sangue, o all'acqua di mare, in cui la ghiandola era immersa, ho aggiunto, dopo avere esplorato l'eccitabilità e l'attività secretiva dell'organo, soluzione di cianuro sodico in soluzione 3,5 % di cloruro sodico, in quantità tale da ottenere nel liquido totale una concentrazione del cianuro variabile dall'1 : 50000 all'1 : 1000. La soluzione madre di cianuro va fatta in soluzione isotonica di cloruro sodico, perchè la soluzione in acqua di mare dà in breve tempo, specie se non è molto diluita, un precipitato, probabilmente di cianuri delle terre alcaline.

Gli esperimenti, nei quali ho aggiunto la soluzione di cianuro al sangue di *Octopus*, non sono del tutto probativi, perchè il cianuro reagisce con l'ossiemocianina, scolorandola. In che consista tale reazione, per ora non sono in grado di dire. Certo è che col cianuro si può ottenere la totale decolorazione dell'ossiemocianina, decolorazione che, se la concentrazione del cianuro è sufficiente, è anche definitiva, in quanto che si può agitare all'aria il sangue decolorato quanto si vuole, senza che esso torni mai più a colorarsi in bleu. Ma, qualunque sia la reazione, il fatto stesso, che la cianemocianina

non si colora più in presenza di ossigeno, dimostra che essa non può più agire da sostanza trasportatrice di ossigeno al tessuto. Inoltre, perchè gli esperimenti, ai quali accenno, fossero dimostrativi, bisognerebbe aggiungere al sangue in cui è immersa la ghiandola tanto cianuro da scolorarlo totalmente, e da rimanerne poi una parte non combinata, se combinazione ha luogo. Ma la quantità di cianuro necessaria per decolorare il sangue è tanto grande da uccidere qualsiasi tessuto, mentre quella che è sufficiente per arrestare i processi di ossidazione è molto minore. Essendo pericoloso immergere la ghiandola in una soluzione troppo concentrata di cianuro, e rimanendo il sangue colorato alle piccole concentrazioni, io non posso essere sicuro che, in quest'ultimo caso, nel liquido rimanga cianuro libero da agire sulle cellule ghiandolari. Insisto su questo punto, perchè, sapendosi che i cianuri reagiscono anche colla emoglobina, formando cianemoglobina, se questa combinazione è tale da immobilizzare in parte il gruppo attivo CN, un dubbio simile a quello di sopra detto sorgerebbe a proposito di esperimenti, dai quali risultasse che la ghiandola sottomascellare o il pancreas del cane continua a secernere anche dopo avere iniettato nel sangue dell'animale (già preparato per mantenerlo in vita per mezzo della respirazione artificiale) una dose non molto grande di cianuro sodico. E potrei aggiungere che, mentre nel sangue di *Octopus* l'emocianina è la sola proteina presente, nel sangue dei mammiferi, oltre all'emoglobina, esistono altre proteine con le quali il cianuro potrebbe combinarsi.

È necessario, dunque, perchè i risultati sperimentali riescano probativi, far giungere il cianuro alle cellule ghiandolari sciolto in un liquido che non contenga sostanze con le quali possa combinarsi: per i mammiferi, in liquido di Ringer-Locke; per gli animali marini, in acqua di mare.

Ebbene, i miei esperimenti hanno dimostrato che, sciolto in acqua di mare, il cianuro sodico, in soluzione da 1:50000 a 1:10000 (soluzioni più concentrate di quelle che sono sufficienti per arrestare ogni processo ossidativo nei muscoli, nel cuore e in altri organi dei mammiferi), non arresta affatto nè l'attività secretiva della *ghiandola salivare posteriore* dell'*Octopus macropus*, nè l'attività contrattile della muscolatura striata del condotto secretore e della muscolatura liscia del corpo ghiandolare. Spesso, in esperimenti doppî, tenendo una ghiandola immersa in acqua di mare e un'altra in soluzione di cianuro sodico in acqua di mare, stimolando a intervalli eguali le due ghiandole con corrente faradica di eguale intensità, e registrando scrupolosamente i fenomeni motorî e il numero di gocce di secreto cadenti dalle due cannule di platino infisse nei condotti escretori; spesso, dico, non ho notato alcuna differenza apprezzabile nel comportamento delle due ghiandole.

Solo con dosi superiori (soluzioni 1:5000 o 1:1000) ho osservato che l'attività secretiva cessava prima nella ghiandola esposta all'azione del cianuro che non nell'altra; e che successivamente, immerse le due ghiandole in

sangue ossigenato, i fenomeni di restaurazione dell'attività escretiva erano meno cospicui in quella che aveva subìto l'azione del cianuro.

In alcuni casi la ghiandola immersa in soluzione di cianuro sodico presenta, come effetto della stimolazione, una contrazione più prolungata ed entra anche facilmente in contrattura. In questi ed altri casi mi è occorso di osservare una singolare forma di *secrezione spontanea*, consistente nel fatto che l'emissione delle gocce di secreto, invece di arrestarsi qualche tempo dopo la cessazione dello stimolo, come avviene sempre nelle ghiandole normali, continuava per tutto, o quasi tutto, l'intervallo fra due stimolazioni successive; come se il processo secretivo presentasse, a simiglianza del processo contrattorio, una *secrezione residuale*, prolungata tanto da determinare una secrezione durevole che facesse riscontro alla contrazione durevole, o contrattura, dianzi detta.

Per me, dunque, non v'ha dubbio che, come nell'attività contrattile dei muscoli, così pure nell'attività secretiva delle ghiandole siano da distinguersi almeno due processi: uno, per il quale l'eccitamento provoca un aumento della permeabilità delle cellule ghiandolari nella direzione dal sangue verso l'interno di esse, e dall'interno di esse verso il lume del tubolo o dell'acino, aumento della permeabilità che rende possibile, come effetto della stimolazione, lo stabilirsi di una corrente liquida nella direzione detta, la quale corrente trascina seco i prodotti specifici elaborati dal protoplasma, cioè determina l'emissione del secreto; e un secondo processo tendente a restaurare la capacità funzionale delle cellule secernenti nell'intervallo fra due stimolazioni successive, cioè un processo che ristabilisce la impermeabilità delle cellule caratteristica dello stato di riposo (senza la quale le ghiandole secernerebbero continuamente) e il potenziale fisiologico dell'organo. Non sappiamo quale relazione di dipendenza esista fra il processo eccitatorio e l'aumento della permeabilità cellulare nelle ghiandole, come ignoriamo la relazione analoga che pure esiste fra l'eccitamento e l'ormai dimostrato aumento di permeabilità delle strutture contrattili per certi ioni.

Probabilmente il fenomeno è più complesso nel tessuto ghiandolare che non nel tessuto muscolare. Si crede infatti che nel primo caso simultaneamente aumenti anche la pressione osmotica nelle cellule ghiandolari, e che la differenza di pressione osmotica sia almeno una delle cause determinanti la corrente liquida sopra detta. Ma ciò non spiega come mai il liquido, così penetrato nelle cellule esca poi per l'altra estremità di esse e vada a formare il secreto. L'invocare una polarizzazione funzionale delle cellule ghiandolari, d'altro canto, non costituisce una spiegazione chimico-fisica. Probabilmente la porzione centrale delle cellule ghiandolari, quella rivolta verso il lume del tubolo o dell'acino, subisce simultaneamente una notevole diminuzione della tensione superficiale, che potrebbe render conto, sia della colliquazione parziale e disintegrazione di detta parte, che in alcune ghiandole si osserva, sia

anche dell'uscita del secreto per questa estremità delle cellule. Io ho infatti osservato che, quando in seguito a ripetute stimolazioni il secreto della *ghiandola salivare posteriore* dell'*Octopus* diventa torbido, da limpidissimo che era al principio, in esso, con l'esame microscopico, si può scoprire la presenza di numerose zolle globose piene di granuli splendenti, le quali mi è sembrato che altro non fossero se non particelle di protoplasma ghiandolare staccatesi dall'estremità centrale delle cellule. Che queste estremità non si presentino mai sfrangiate, all'esame microscopico, e che le dette zolle presentino sempre forma più o meno regolarmente rotondeggiante, non costituisce un'obiezione seria al mio modo di vedere. Il ricomporsi del margine cellulare, infatti, e la forma globosa dei frammenti protoplasmatici, possono benissimo spiegarsi come effetto di tensione superficiale.

Probabilmente, il primo processo, o processo secretorio propriamente detto, non implica processi di ossidazione, quindi non consumo di ossigeno, nè produzione di acido carbonico. Possiamo agevolmente immaginare che l'aumento intracellulare della pressione osmotica dipenda da scissione idrolitica di qualche sostanza, per esempio di glucosio (scissione idrolitica che ha una tonalità termica piccolissima), e che per essa si formi qualche sostanza capace, non sappiamo come, di aumentare la permeabilità cellulare e di deprimere la tensione superficiale nella estremità centrale delle cellule ghiandolari. In questa maniera si spiegherebbe facilmente il risultato da me ottenuto, che cioè l'attività secretiva può continuare indisturbata per un tempo considerevole in assenza di ossigeno libero, o in presenza di ossigeno, ma anche di condizioni che rendano questo ossigeno inutilizzabile da parte del protoplasma.

Ma intanto nelle cellule si accumulano i prodotti della scissione idrolitica, forse si consuma anche la sostanza complessa che si scinde: il che è causa dei fenomeni di fatica, che col tempo si manifestano nell'attività secretiva, come nell'attività muscolare. Per distruggere i prodotti di scissione accumulatisi nella ghiandola e per rigenerare il potenziale fisiologico di essa, occorre l'ossigeno, occorre lo svolgimento di processi ossidativi: i quali sono, quindi, necessarii, non per l'atto secretivo, ma bensì per la restaurazione della capacità funzionale dell'organo.

È stato osservato che i muscoli affaticati si restaurano, almeno in parte, anche facendo circolare per i loro vasi una soluzione fisiologica priva di ossigeno, cioè per lavatura, che asporta i prodotti della scissione idrolitica accumulatisi nelle fibre muscolari. Un fatto analogo ho potuto constatare io stesso nella *ghiandola salivare posteriore* dell'*Octopus*. Basta cambiare più volte il sangue o l'acqua di mare, in cui la ghiandola è rimasta immersa durante un lungo periodo di attività, per vedere in parte scomparire i fenomeni di fatica, per ottenere una parziale restaurazione della capacità funzionale dell'organo. Questo però non è tutto il processo normale di restau-

razione dei tessuti. Normalmente, agli effetti benefici della incessante circolazione del sangue si aggiungono i processi di ossidazione, i quali, mentre distruggono i cataboliti nocivi, dànno luogo a produzione di una notevole quantità di calore; e questa degradazione dell'energia sembra essere assolutamente indispensabile per il ristabilimento del potenziale fisiologico dell'organo.

Finora non è stata sicuramente dimostrata, nelle ghiandole, una produzione di acido carbonico parallela al maggior consumo di ossigeno, seguente all'attività secretiva, nè una simultanea produzione di calore. Ma tutto lascia sperare che, quando sarà possibile di applicare alle ghiandole i metodi che si sono dimostrati tanto efficaci nell'indagine dei muscoli, anche nelle ghiandole si potrà mettere sperimentalmente in evidenza la detta produzione di acido carbonico e di calore. Anche per tali ricerche la *ghiandola salivare posteriore* dell'*Octopus* si presta egregiamente, come risulta dai primi tentativi che all'uopo sto facendo.

Per ora, contentiamoci di constatare che *l'attività secretiva, in quanto concerne lo stabilirsi, nelle cellule ghiandolari, di quei processi che determinano la emissione di secreto normale in conseguenza di stimolazione nervosa, e probabilmente anche ormonica, dell'organo, è indipendente dalla presenza di ossigeno libero.*

Matematica. — *Invarianti e covarianti metrici nelle deformazioni di specie superiore delle superficie.* Nota III di E. Bompiani, presentata dal Socio G. Castelnuovo.

1. Nelle Note precedenti (1) ho dato un sistema di forme che individuano una superficie rispetto al gruppo delle deformazioni di specie qualsiasi, e ho mostrato fra l'altro l'esistenza di invarianti e di covarianti (gaussiani) che pur contenendo derivate d'ordine $r+1$ sono tali per deformazioni di specie r: e ne ho dedotte alcune conseguenze quando un certo gruppo di essi si annulla (Nota II, nn. 3, 4, 5).

Voglio ora accennare al significato geometrico di alcuni invarianti, raggiungendo così l'analogo della curvatura media, e caratterizzare le superficie per le quali questo invariante è nullo (esse sono, rispetto alle deformazioni di specie superiore, le analoghe delle superficie d'area minima).

2. Consideriamo una curva di una superficie uscente da un suo punto $O(x_i)$; su di essa, a partire da O, portiamo un archetto σ; il quadrato della

(1) Questi Rendiconti, sedute del 2 e del 30 novembre 1919.

distanza dell'estremo (distinto da O) dallo $S(\nu)$ osculatore alla superficie in O è dato [fino ai termini d'ordine $2(\nu+1)$] da

$$\mathcal{A}^2_{\nu+1} = \frac{\sigma^{2(\nu+1)}}{[(\nu+1)!]^2} L^2_{\nu+1}$$

ove

$$L^2_{\nu+1} = \left[\sum_0^{\nu+1} {}_h \binom{\nu+1}{h} L_{\nu+1-h,h} \left(\frac{du}{ds}\right)^{\nu+1-h} \left(\frac{dv}{ds}\right)^h\right]^2 (^1).$$

Poichè $\mathcal{A}^2_{\nu+1}$ non dipende che dalla tangente alla curva in O (e non dai successivi elementi di essa), ha senso la ricerca del valor medio di $\mathcal{A}^2_{\nu+1}/\sigma^{2(\nu+1)}$ in O $\left(\text{al variare della tangente } \frac{du}{ds} \Big/ \frac{dv}{ds}\right)$.

Detto θ un angolo che individua la posizione della tangente nel fascio si trova

$$(1) \qquad \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \left[\frac{\mathcal{A}_{\nu+1}}{\sigma^{\nu+1}}\right]^2 = \frac{1}{2^{2(\nu+1)}} \frac{[2(\nu+1)]!}{[(\nu+1)!]^2} \frac{\omega^{2(\nu+1)}(L^2_{\nu+1}, L_1^{2(\nu+1)})}{H^{\nu+1}},$$

essendo

$$H = EG - F^2.$$

Questa relazione fornisce il significato geometrico dell'invariante scritto a 2° membro.

Nello spazio ordinario (per $\nu = 1$) si trova che detto invariante (per movimenti) diminuito del quadrato della curvatura media dà, a meno di un fattore, la curvatura di Gauss.

Ora per deformazioni ed ambienti qualsiansi, sempre si ha:

La differenza dei due invarianti (per deformazioni di specie $\nu+1$)

$$\frac{\omega^{2(\nu+1)}(L^2_{\nu+1}, L_1^{2(\nu+1)}) - (-1)^{\nu+1}[\omega^{\nu+1}(L_{\nu+1}, L_1^{\nu+1})]^2}{H^{\nu+1}}$$

è invariante per deformazioni di specie ν.

3. La dimostrazione di questo teorema presenta alcune differenze nei due casi $\nu+1$ pari e $\nu+1$ dispari [a causa dell'invariante simbolico $\omega^{\nu+1}(L_{\nu+1}, L_1^{\nu+1})$]; presenterò quella per il caso $\nu+1 = 2\mu$, in vista della applicazione che segue.

Si ha (scrivendo per brevità x_1, x_2 come variabili nelle forme e rife-

(1) Le notazioni sono quelle delle Note precedenti; solo qui, per comodità, si è scritta la forma $L_{\nu+1}$ nelle variabili $\frac{du}{ds}, \frac{dv}{ds}$ invece che in du_1, du_2.

rendosi a coordinate ortogonali sulla superficie)

$$L^2_{2\mu} = \sum_0^t{}_t \sum_0^t{}_h \binom{2\mu}{t-h}\binom{2\mu}{h} L_{2\mu-h,h}\, L_{2\mu-t+h,t-h}\, x_1^{4\mu-t} x_2^t \quad (1)$$

$$L_1^{4\mu} = (Ex_1^2 + Gx_2^2)^{2\mu} = \sum_0^{2\mu}{}_l \binom{2\mu}{l} E^l G^{2\mu-l} x_1^{2l} x_2^{4\mu-2l}$$

quindi

$$\omega^{4\mu}(L^2_{2\mu}, L_1^{4\mu}) = \sum_0^{}{}_l \frac{\binom{2\mu}{l}}{\binom{4\mu}{2l}} E^l G^{2\mu-l} \sum_0^{2l}{}_h \binom{2\mu}{2l-h}\binom{2\mu}{h} L_{2\mu-h,h}\, L_{2\mu-2l+h,2l-h}\,.$$

Analogamente

$$[\omega^{2\mu}(L_{2\mu}, L^2_{1\mu})]^2 = \sum_0^{}{}_l \sum_0^l{}_i \binom{\mu}{l-i}\binom{\mu}{i} E^l G^{2\mu-l} L_{2\mu-2i,2i}\, L_{2\mu-2l+2i,2l-2i}\,.$$

Facendo la differenza fra questi due invarianti (relativi) e separando in ogni termine della somma relativa ad l i termini con $L_{r,s}$ ad indici pari da quelli ad indici dispari si ha

$$\omega^{4\mu}(L^2_{2\mu}, L_1^{4\mu}) - [\omega^{2\mu}(L_{2\mu}, L_1^{2\mu})]^2 =$$

$$= \sum_0^{}{}_l E^l G^{2\mu-l} \Bigg\{ \sum_0^l{}_i \left[\frac{\binom{2\mu}{l}}{\binom{4\mu}{2l}} \binom{2\mu}{2l-2i}\binom{2\mu}{2i} - \binom{\mu}{i}\binom{\mu}{l-i} \right] \times$$

$$\times L_{2\mu-2i,2i}\, L_{2\mu-2l+2i,2l-2i} -$$

$$- \sum_0^{l-1}{}_i \frac{\binom{2\mu}{l}}{\binom{4\mu}{2l}} \binom{2\mu}{2l-2i-1}\binom{2\mu}{2i+1} L_{2\mu-2i-1,2i+1}\, L_{2\mu-2l+2i+1,2l-2i-1} \Bigg\}.$$

Per vedere che questo è realmente un invariante per deformazioni di specie ν, basta, dato il suo carattere invariante provare che i suoi elementi si possono raggruppare in modo da farvi figurare le sole differenze

$$L_{h,k}\, L_{m,n} - L_{h-1,k+1}\, L_{m+1,n-1} \qquad \text{(Nota I, nn. 2 e 6).}$$

(1) Lascio indeterminato l'estremo superiore della sommatoria relativa a t per comprendere con questa scrittura, oltre i termini scritti che hanno senso per $t \leq 2\mu$, anche quelli che si ottengono scambiando le variabili $x_1\, x_2$ e l'ordine degli indici in ogni $L_{r,s}$; per $2\mu < t \leq 4\mu$ si avrebbero $L_{r,s}$ con indici negativi quindi, formalmente, privi di senso, che vanno interpretati nel modo ora detto.

Se è possibile porre il coefficiente di $E^l G^{2\mu-l}$ nella forma

$$\sum_{0}^{2l}{}_{\rho} C_{l,\rho}(L_{2\mu-\rho,\rho} L_{2\mu-2l+\rho,2l-\rho} - L_{2\mu-\rho-1,\rho+1} L_{2\mu-2l+\rho+1,2l-\rho-1})$$

(ove le $C_{l,\varrho}$ sono coefficienti numerici da determinare) risulta dal confronto dei coefficienti

$$C_{l,2i} - C_{l,2i-1} = \frac{\binom{2\mu}{l}}{\binom{4\mu}{2l}} \binom{2\mu}{2t-2i}\binom{2\mu}{2i} - \binom{\mu}{i}\binom{\mu}{l-i}$$

$$C_{l,2i+1} - C_{l,2i} = \frac{\binom{2\mu}{l}}{\binom{4\mu}{2l}} \binom{2\mu}{2l-2i-1}\binom{2\mu}{2i+1};$$

ne segue che dev'essere soddisfatta la condizione

$$\sum_{0}^{l}{}_{i} (C_{l,2i} - C_{l,2i-1}) + \sum_{0}^{l}{}_{i} (C_{l,2i+1} - C_{l,2i}) \equiv 0 \ (^1),$$

il che effettivamente accade, perchè

$$\frac{\binom{2\mu}{l}}{\binom{4\mu}{2l}} \sum_{0}^{2l}{}_{h} \binom{2\mu}{2l-h}\binom{2\mu}{h} - \sum_{0}^{l}{}_{i} \binom{\mu}{i}\binom{\mu}{l-i} = \frac{\binom{2\mu}{l}}{\binom{4\mu}{2l}} \binom{4\mu}{2l} - \binom{2\mu}{l} \equiv 0.$$

È così provato il teorema; e dalle precedenti si ha

$$C_{l,\rho} = \frac{\binom{2\mu}{l}}{\binom{4\mu}{2l}} \sum_{0}^{\rho}{}_{j} \binom{2\mu}{2l-j}\binom{2\mu}{j} - \sum_{0}^{[\rho/2]}{}_{g} \binom{\mu}{g}\binom{\mu}{l-g}.$$

Siccome poi manca il termine relativo ad $l=0$, possiamo scrivere finalmente

$$(2) \qquad \omega^{4\mu}(L_{2\mu}^2, L_1^{4\mu}) - [\omega^{2\mu}(L_{2\mu}, L_1^{2\mu})]^2 =$$

$$= H \sum_{0}^{}{}_{l} E^l G^{2\mu-l-2} \sum_{0}^{2l+2}{}_{\rho} C_{l+1,\rho}(L_{2\mu-\rho,\rho} L_{2\mu-2l+\rho-2,2l-\rho+2} -$$

$$- L_{2\mu-\rho-1,\rho+1} L_{2\mu-2l+\rho-1,2l-\rho+1}).$$

(1) Perchè gli indici $2i-1$ e $2i+1$ percorrono gli stessi valori essendo privi di senso, quindi da porre $=0$, i coefficienti $C_{l,-1}$ e $C_{l,2l+1}$.

Ancora più suggestiva è l'espressione del 2° membro per mezzo delle spinte; indicando con $K_1, K_2, \dots K_\mu$ dei coefficienti numerici che è inutile trascrivere, esso vale

$$K_1 H \omega^{4\mu-4}[\omega^2(L_{2\mu}, L_{2\mu}) L_1^{4\mu-4}] + K_2 H^2 \omega^{4\mu-8}[\omega^4(L_{2\mu}, L_{2\mu}) L_1^{4\mu-8}] + \cdots$$
$$+ K_{\mu-1} H^{\mu-1} \omega^4 [\omega^{2\mu-2}(L_{2\mu}, L_{2\mu}) L_1^4] + K_\mu H^\mu \omega^{2\mu}(L_{2\mu}, L_{2\mu});$$

si ha un invariante assoluto (che per $\mu = 1$ si riduce alla curvatura gaussiana) dividendo questo per $H^{2\mu}$.

4. La relazione (2) porta spontaneamente a definire come *curvatura media per le deformazioni di specie* $\nu + 1$ la radice quadrata di

$$\frac{[\omega^{\nu+1}(L_{\nu+1}, L_1^{\nu+1})]^2}{H^{\nu+1}}.$$

Riteniamo $\nu + 1 = 2\mu$ e studiamo le superficie a curvatura media, per deformazioni di specie 2μ, nulla. Riferita la superficie alle sue linee isotrope, per l'annullarsi di $[\omega^{2\mu}(L_{2\mu}, L_1^{2\mu})]^2$, essendo $L_1^{2\mu} = 2^\mu F^\mu x_1^\mu x_2^\mu$, deve aversi $L^2_{\mu,\mu} = 0$; quindi, nel campo reale, $L_{\mu,\mu} = 0$, cioè

$$\frac{\partial^{2\mu} x_i}{\partial u^\mu \partial v^\mu} + \cdots = 0 \tag{3}$$

ove i punti indicano termini lineari nelle derivate d'ordine $< 2\mu$. Viceversa, se vale la (3) è nullo l'invariante scritto. Dall'interpretazione geometrica della (3) segue:

Condizione necessaria e sufficiente affinchè la curvatura media per deformazioni di specie 2μ *di una superficie reale sia nulla è che le curve isotrope di essa formino un doppio sistema a carattere involutorio dotato della seguente proprietà: gli* S_μ *osculatori alle curve di un sistema in* $\mu + 1$ *punti successivi di una curva dell'altro sistema stanno in uno* $S(2\mu - 1)$ *osculatore alla superficie.*

E poichè da $L_{\mu,\mu} = 0$ segue per derivazione $L_{\mu+h,\mu+h} = 0$, si ha pure:

Se per una superficie è nulla la curvatura media per deformazioni di specie 2μ, *sono nulle tutte le curvature medie per deformazioni superiori di specie* $2(\mu + h)$.

In particolare: le superficie d'area minima hanno nulle tutte le curvature medie (cioè per deformazioni di specie pari qualsiasi).

Se ϱ è la dimensione dello $S(2\mu - 1)$ osculatore generico alla superficie considerata e questa giace in $S_{\varrho+1}$, alla condizione precedente si può dare aspetto reale considerando le curve *quasi-asintotiche* della superficie per le quali lo $S_{2\mu}$ osculatore in un punto sta nello $S(2\mu - 1)$ osculatore ivi alla superficie. Esse sono definite da $L_{2\mu} = 0$ (che, data la dimensione ambiente, è un'equazione effettiva di grado 2μ); quindi

Condizione necessaria e sufficiente affinchè una superficie di $S_{\rho+1}$ [*ove* ρ *è la dimensione dello* $S(2\mu-1)$ *osculatore generico ad essa*] *abbia nulla la curvatura media per deformazioni di specie* 2μ, *è che il gruppo delle tangenti quasi-asintotiche in un suo punto generico sia apolare al gruppo delle tangenti isotrope ivi* (*contato* μ *volte*).

Per $\mu = 1$ si hanno le proprietà delle superficie d'area minima.

5. Ad una classe di superficie ancora più somigliante a quelle d'area minima si arriva cercando il significato dell'annullarsi identico del covariante

$$[\omega^2(L_{2\mu}, L_1^2)]^2$$

(quadrato dell'Hessiano della forma simbolica $L_{2\mu}$ e di L_1^2). Riferita la superficie alle linee isotrope, si ricava, nel campo reale,

$$L_{2\mu-1,1} = L_{2\mu-2,2} = \cdots = L_{1,2\mu-1} = 0$$

(indicando così l'annullarsi dei determinanti d'ordine massimo estratti dalle matrici precedenti); si annullano in conseguenza tutte le spinte $\omega^{2k}(L_{2\mu}, L_1^{2k})$, in particolare, per $k = \mu$, l'invariante prima considerato.

Il significato delle ultime equazioni è il seguente:

Condizione necessaria e sufficiente affinchè per una superficie sia identicamente $[\omega^2(L_{2\mu}, L_1^2)]^2 = 0$, *è che il doppio sistema di linee isotrope sia caratterizzato dalle seguenti proprietà: gli* S_h $(1 \leq h \leq 2\mu-1)$ *osculatori alle curve di un sistema in* $2\mu - h + 1$ *punti successivi di una curva dell'altro sistema stanno in uno* $S(2\mu-1)$ *osculatore alla superficie.*

Se poi l'ambiente è un $S_{\rho+1}$ (ρ ha il significato di prima) l'equazione delle quasi-asintotiche si riduce a

$$(du/dv)^{2\mu} = -L_{0,2\mu}/L_{2\mu,0}\,; \tag{4}$$

e poichè la (3) nell'ipotesi attuale dà

$$\omega^{4\mu}(L_{2\mu}^2, L_{1\mu}^4) = \left\{\frac{\binom{2\mu}{\mu}}{\binom{4\mu}{2\mu}} - 1\right\} L_{2\mu,0}\, L_{0,2\mu} > 0\,,$$

sarà

$$L_{2\mu,0}\, L_{0,2\mu} < 0$$

e perciò la (4) ammette due radici *reali* di segno opposto.

Le superficie reali di $S_{\rho+1}$ *per le quali è* $\omega^2(L_{2\mu}, L_1^2) = 0$ *posseggono un doppio sistema reale di quasi-asintotiche ortogonali.*

Matematica. — *Sur un théorème de Liapounoff*. Nota di A. Rosenblatt, presentata dal Socio T. Levi-Civita.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sulla ricerca delle funzioni primitive*. Nota I di Leonida Tonelli, presentata dal Socio S. Pincherle.

Il problema della ricerca delle funzioni primitive — problema da cui ebbe origine il Calcolo integrale — è stato in particolar modo studiato e approfondito, in quest'ultimo ventennio, da numerosi analisti, alcuni dei quali (il Lebesgue e il Denjoy) hanno foggiato gli strumenti di calcolo necessarî e sufficienti alla sua completa risoluzione.

Conosciuta la derivata di una funzione, si tratta di determinare questa funzione. Tale determinazione era già possibile, nel secolo scorso, per le funzioni dotate di derivata continua (Cauchy) o, più generalmente, limitate e integrabili nel senso di Riemann: ma ben si conoscevano (Volterra) funzioni aventi derivata non integrabile nel senso detto, pur essendo questa derivata sempre limitata, e rimaneva perciò ancora insoluto il problema nel caso generale. L'introduzione dell'integrale del Lebesgue — avvenuta sul principio del secolo attuale — risolse d'un tratto il nostro problema, nel caso della derivata limitata. Se $f(x)$ ha, in ogni punto di un intervallo $(a\,.\,b)$, la derivata $f'(x)$ limitata, l'integrale del Lebesgue della $f'(x)$ dà, a meno di una costante, la funzione primitiva; si ha cioè la formula fondamentale

$$(1) \qquad f(x) - f(a) = \int_a^x f'(x)\,dx\,,$$

valida per ogni x di $(a\,,b)$.

La risoluzione, così ottenuta, del problema, nel caso detto, portò con sè anche quella di un problema più generale che, sul declinare del secolo scorso, era andato ponendosi (Dini, Volterra, Scheeffer ecc.) nello svolgersi degli studî critici sui fondamenti dell'Analisi infinitesimale. Stabilito il concetto di numero derivato (destro e sinistro, superiore e inferiore), come generalizzazione di quello di derivata, la questione che veniva naturalmente a porsi era quella della determinazione (a meno di una costante) della funzione primitiva in base alla conoscenza di uno dei suoi numeri derivati.

Tale questione, che già l'integrale di Riemann aveva risolto nei limiti stessi in cui aveva risoluta quella relativa alla derivata, venne completamente esaurita, dall'integrale del Lebesgue, per le funzioni dotate di numeri derivati limitati, per le quali la formula (1) risultò valida, con la sostituzione della $f'(x)$ con un numero derivato. E l'integrale del Lebesgue offrì la soluzione del problema pure in un caso più generale del precedente, quello cioè delle funzioni primitive *assolutamente continue* (1), nel quale conserva piena validità la formula (1), applicata ad un numero derivato in luogo della derivata $f'(x)$.

Esistono peraltro funzioni aventi derivata finita in ogni punto dell'intervallo che si considera e non assolutamente continue, per le quali dunque non può valere la formula (1); di più, la derivata, in questo caso, non è neppure integrabile nel senso di Lebesgue. Si appalesò quindi la necessità di istituire un nuovo procedimento di calcolo che permettesse di superare anche questa difficoltà. Tale procedimento fu ideato dal Denjoy e fu da lui chiamato di *totalisation*: noi lo chiameremo *procedimento d'integrazione alla Denjoy*. Con esso il Denjoy risolse il nostro problema nel caso del numero derivato dato sempre finito.

Non risulta però ancora esaurita la ricerca. Restano da esaminarsi le funzioni con derivata o, più generalmente, col dato numero derivato non sempre finito. Ma qui è necessario, prima di tutto, di precisare meglio il problema da risolvere. In tutti i casi sino ad ora esaminati, il problema ammette una sola soluzione, come risulta da un noto teorema di Scheeffer; quando, invece, si considerano numeri derivati non sempre finiti, il problema può ammettere infinite soluzioni e riuscire così indeterminato. Se, infatti, la funzione $f(x)$ ha, per es., il numero derivato destro superiore uguale a $+\infty$ ($-\infty$) in tutti i punti di un insieme perfetto P (2), aggiungendo ad essa una funzione $\varphi(x)$ costante in tutti gli intervalli contigui a P e

(1) Le funzioni *assolutamente continue* (Vitali) costituiscono una classe comprendente quella delle funzioni a numeri derivati limitati, e la loro proprietà caratteristica si ottiene con una semplice generalizzazione della proprietà caratteristica di queste ultime funzioni. Per le funzioni a numeri derivati limitati si ha infatti, come proprietà caratteristica, la seguente: preso un numero positivo σ, ad arbitrio, è sempre possibile determinarne un altro μ, tale che si abbia $|\Sigma|f(\beta_i)-f(\alpha_i)||<\sigma$, per qualsiasi sistema di un numero finito qualunque di intervalli (α_i, β_i), *distinti o no*, appartenenti all'intervallo (a, b) su cui si considera la $f(x)$, e di lunghezza totale minore di μ. Per le funzioni assolutamente continue si ha invece: preso un numero positivo σ, ad arbitrio, è sempre possibile determinarne un altro μ, tale che si abbia $|\Sigma|f(\beta_i)-f(\alpha_i)||<\sigma$, per qualsiasi sistema di un numero finito qualunque di intervalli (α_i, β_i), *senza parti comuni*, appartenenti all'intervallo (a, b) su cui si considera la $f(x)$, e di lunghezza totale minore di μ.

(2) Esempî di tali funzioni furono dati da H. Hahn, B. Levi, ecc.

sempre crescente (decrescente) a destra di ogni punto di tale insieme che non sia primo estremo di un intervallo contiguo, la somma $f(x) + \varphi(x)$ ha il numero derivato destro superiore sempre uguale a quello della $f(x)$, pur non differendo da questa funzione soltanto per una costante. Se dunque si vuole che il nostro problema ammetta una soluzione unica, si è costretti ad enunciarlo nel seguente modo:

Determinare, a meno di una costante, una funzione continua, noto che sia un suo numero derivato (1), *sotto la condizione che nessuno dei due insiemi di punti* $E_{+\infty}$, $E_{-\infty}$ *in cui tale numero derivato assume i valori* $+\infty$ e $-\infty$, *rispettivamente, contenga un insieme perfetto.*

In una Nota, pubblicata in questi Rendiconti ed avente il medesimo titolo della presente (2), esposi un metodo di dimostrazione della formula (1), per le funzioni assolutamente continue, del tutto diverso da quelli che all'uopo già erano stati proposti, metodo che mi sembra ponga bene in luce la ragione della validità della formula stessa. In questa Nota, e in altre due che la seguiranno fra breve, mi propongo di mostrare, valendomi semplicemente della formula detta, che *il procedimento di integrazione alla Denjoy permette di risolvere in modo completo il problema sopra enunciato,* e che *il problema stesso ammette sempre una sola soluzione.* Forse ciò si può anche ottenere con un accurato esame dei risultati stabiliti nel poderoso studio del Denjoy sulla derivazione e il suo calcolo inverso (3), la cui lettura peraltro, data la lunghezza del lavoro, riesce alquanto laboriosa. Ad ogni modo non è privo di interesse, pure nel caso dei numeri derivati sempre finiti, l'avere una dimostrazione diretta della possibilità di ottenere la primitiva col procedimento del Denjoy.

Risulterà poi, da quanto verrò esponendo, che il calcolo della primitiva può eseguirsi anche se, in un insieme di punti di misura nulla, non è effettivamente conosciuto il valore del numero derivato considerato, e ne seguirà la proposizione:

Condizione necessaria e sufficiente affinchè una funzione continua sia determinata, a meno di una costante, da un suo numero derivato, è che:

1°) *questo numero derivato sia conosciuto quasi dappertutto;*

2°) *nessuno dei due insiemi di punti, in cui esso assume i valori di* $+\infty$, $-\infty$, *contenga un insieme perfetto.*

(1) Di lato e rango fissi.

(2) Vol. XXV, 1916, 1° sem., pp. 163-170.

(3) Il lavoro è diviso in tre parti: « Mémoire sur les nombres dérivés des fonctions continues » (Journal de Mathématiques pures et appliquées, 1915, pp. 161-248); « Mémoire sur les fonctions dérivées sommable » (Bulletin de la Société Mathématique de France, 1915, pp. 161-248); « Mémoire sur la totalisation des nombres dérivés non sommables » (Annales scientifiques de l'Ecole norm. supérieure, 1916, pp. 127-222; 1917, pp. 181-238)

In questo enunciato, alla seconda condizione si può sostituire l'altra, apparentemente più restrittiva, che cioè non contenga un insieme perfetto l'insieme dei punti in cui il numero derivato è in modulo uguale a $+\infty$.

1. Dato un insieme perfetto P di punti di una retta, chiameremo *porzione* di tale insieme ogni insieme perfetto composto tutto di punti di P e tale che, detti α e β i suoi estremi, ad esso appartengano *tutti* i punti di P compresi fra α e β.

Ciò premesso, sia $f(x)$ una funzione finita e continua, data in tutti i punti di un intervallo (a, b), e ri supponga, fino ad avviso in contrario, che il suo numero derivato superiore destro $A_d(x)$ — che indicheremo semplicemente con $A(x)$ — sia sempre finito o tutt'al più uguale a $-\infty$ in un insieme di punti $E_{-\infty}$ che *non* contenga nessun insieme perfetto.

In ogni insieme perfetto P *di punti di* (a, b), *esiste sempre una porzione sulla quale* $A(x)$ *ammette un limite superiore finito.*

Indichiamo, infatti, con $R(x)$ il limite superiore del rapporto incrementato

$$\frac{f(x+h)-f(x)}{h}, \tag{2}$$

per tutti gli h soddisfacenti alla doppia disuguaglianza $0 < h < b - x$. Questa $R(x)$ risulta definita per ogni x di (a, b), escluso l'estremo b, e, per l'ipotesi fatta su $A(x)$, ha sempre valore finito. Ed invero, essendo $A(x) < +\infty$, per ogni h positivo e minore di un δ opportuno, dipendente da x, il rapporto incrementale (2) è minore di $A(x) + 1$, se $A(x) > -\infty$; e minore di zero, in caso contrario. Per tutti gli h tali che $\delta \leq h \leq b - x$, la (2), tenuto fisso x, è funzione continua di h ed ammette un massimo finito $M(x)$. È dunque $R(x) < A(x) + M(x) + 1$, se $A(x) > -\infty$; e $R(x) \leq M(x)$, in caso contrario.

La $R(x)$ è, inoltre, semicontinua inferiormente in ogni punto di (a, b), secondo estremo escluso. Infatti, considerato un x_0 qualunque di (a, b), distinto da b, e preso ad arbitrio un $\varepsilon > 0$, abbiamo, per almeno un valore h_0, tale che $0 < h_0 < b - x_0$, $f(x_0 + h_0) - f(x_0) > h_0[R(x_0) - \varepsilon]$.

La funzione di x, $\dfrac{f(x+h_0)-f(x)}{h_0}$, essendo continua, si può determinare su $\sigma > 0$ in modo che si abbia, per tutti gli x di (a, b) soddisfacenti alla $|x - x_0| \leq \sigma$, $f(x + h_0) - f(x) > h_0[R(x_0) - \varepsilon]$.

Per gli x indicati è allora $R(x) > R(x_0) - \varepsilon$, ciò che prova la semicontinuità inferiore della $R(x)$.

Siccome è sempre $A(x) \leq R(x)$, basterà dimostrare per la $R(x)$ la proprietà affermata per la $A(x)$.

Supponiamo dunque che tale proprietà non valga per la $R(x)$ e cioè che, presi comunque un numero N ed una porzione di P, esista sempre in

questa porzione qualche punto in cui sia $A(x) > N$. Per la semicontinuità inferiore della $A(x)$ esiste allora, in ogni porzione di P, un'altra porzione in ogni punto della quale è $A(x) > N$. Poniamo $N = 1$ e consideriamo tutte le porzioni di P in ogni punto delle quali è $A(x) > 1$. Chiamata lunghezza di un insieme di punti di una retta quella del minor segmento che lo contiene, indichiamo con $2l$ il limite superiore delle lunghezze delle porzioni di P indicate e con q_1 il limite inferiore dei primi estremi delle porzioni di lunghezza $\geq l$. È evidente che, nel segmento (q_1, q_2) di (a, b), che ha per primo estremo q_1 e lunghezza $= l$, esistono infiniti punti di P che hanno per punto limite q_1 e che in tutti i punti di P appartenenti a (q_1, q_2), escluso al più q_1, è $A(x) > 1$. Si ponga $q^{(2)}$ uguale a q_2, se q_2 è punto limite di punti di P interni a (q_1, q_2), e uguale al limite superiore di tali punti, in caso contrario; si ponga poi $q^{(1)}$ uguale al limite inferiore dei punti di P che si trovano a destra del punto di mezzo di $(q_1, q^{(2)})$. I punti di P che appartengono al segmento $(q^{(1)}, q^{(2)})$ costituiscono una porzione P_1 di P e in essi è sempre $A(x) > 1$.

Seguendo il procedimento qui indicato per la determinazione di P_1, determiniamo la porzione P_2 di P_1 in cui è sempre $A(x) > 2$; poi quella P_3 di P_2 in cui è sempre $A(x) > 3$; e così via indefinitamente. Ciascuno degli insiemi perfetti $P, P_1, P_2, P_3, \ldots$ è contenuto in quelli che lo precedono, ed esiste perciò almeno un punto p che appartiene a tutti i P_n. In p deve essere $A(p) = +\infty$, perchè in ogni punto di P_n è $A(x) > n$, e ciò contraddice all'ipotesi fatta che sia sempre $A(x) < +\infty$.

Fisica. — *Relazione tra resistenza elettrica e tensioni nel bismuto* [1]. Nota del dott. Enrico Zavattiero, presentata dal Corrisp. M. Cantone.

Tra le note proprietà possedute dal bismuto, presentano speciale importanza l'elevato potere termoelettrico, il suo comportamento rispetto al fenomeno di Hall, lo scarto della legge di Wiedemann e Franz, il forte diamagnetismo ed il grande aumento della resistenza nel campo magnetico. Mi è sembrato pertanto non privo d'interesse, l'esame comparativo del comportamento elastico del bismuto assoggettato a forze di trazione e delle corrispondenti variazioni della sua resistenza elettrica, essendo noto che questa fornisce utili indicazioni sulle modificazioni di struttura, specie se si manifestano anomalie come nel caso del nichelio sottoposto a trazione [2]. Le costanti ela-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Napoli.

[2] Tomlison, Phyl. trans. of the Roy. Soc. parte I, 1883; M. Cantone, Rend. R. Accademia dei Lincei 1897, vol. VI, ser. 5ª, pag. 175.

stiche del bismuto ottenuto per fusione sono state determinate da Voigt [1] e da Grüneisen [2]: e poichè i valori forniti da quest'ultimo, assoggettando il bismuto a forze deformatrici piccolissime, presentano la più grande attendibilità, non ho stimato necessario eseguire nuove determinazioni in proposito, avendo di mira in questo primo studio una ricerca d'indole qualitativa.

Dispositivo sperimentale.

Per la misura della variazione di resistenza elettrica del bismuto, si usò il metodo del ponte; il galvanometro impiegato era un Hartmann e Braun (sensibilità 1.2×10^{-7}), la pila un elemento Daniell. Il bismuto usato proveniva da Kahlbaum, era ridotto in fili e presentava notevole pastosità e fragilità.

Il filo in esame, sospeso verticalmente, è serrato all'estremo superiore da un morsetto fissato ad una mensola metallica infissa al muro ed isolato elettricamente mediante lamine di ebanite. L'estremo inferiore libero, porta un serrafili al quale è saldato un filo di rame, che forma contatto col mercurio contenuto in un pozzetto, scavato in un blocco di paraffina. Due fili di rame del diametro di 4 mm. collegano coi serrafili del ponte il morsetto superiore ed il pozzetto a mercurio.

Nelle misure della resistenza, si potevano apprezzare i centomillesimi del valore totale; ma, perchè l'approssimazione non riuscisse illusoria, il filo di bismuto veniva opportunamente protetto dalle variazioni di temperatura ambiente, circondandolo con un involucro di cartone a scomparti di sughero e rivestito all'esterno di stagnola. La temperatura del filo era indicata da un termometro che dava direttamente i ventesimi di grado, e che aveva il bulbo nella immediata vicinanza del filo. Per la misura degli allungamenti si è ricorso al metodo che ha fatto buona prova nelle ricerche dei fisici giapponesi, di valutare cioè le rotazioni di un cilindretto (di ebanite, nel caso mio) sul quale poggiava leggermente il filo di bismuto, e la rotazione si è misurata col noto sistema dello specchio e della scala. Una divisione della scala, collocata a 3350 mm. dal filo, corrisponde ad una variazione di lunghezza di 0,0015 mm., essendo il raggio del cilindretto di mm. 5,033. L'adottare tale dispositivo implica delle limitazioni in quanto che si è costretti a far variare gradualmente il carico tensore, mercè l'efflusso di un liquido in apposito recipiente legato al filo; e, per evitare un forte carico iniziale, si deve compensare con una spinta, il peso del serbatoio. Si è ricorso a tal uopo a due galleggianti di sughero paraffinato, fissati con aghi di acciaio ai lati di un telaino leggero di legno, al quale è assicurata una provetta di

[1] W. Voigt, Wied. Ann. *48*, pag. 674, an. 1893.
[2] Grüneisen, Ann. d. Phys., *22*, pag. 801, an. 1907.

vetro, della capacità di circa 200 cm³ (fig. 1). Il sistema viene unito non rigidamente al serrafili dell'estremo inferiore del filo di bismuto mediante un anello di ebanite, e rimane in tal modo assicurato il perfetto isolamento elettrico del filo.

Metodo di ricerca.

I quattro fili presi successivamente in esame provenivano da un'unica matassa e sono risultati di diametro uniforme (media delle determinazioni $r = 0{,}0159$ cm.); la densità del bismuto è stata accuratamente determinata e trovata uguale a 10.055 a 18°.5. Speciali precauzioni sono state usate per evitare lo scambio di calore tra il locale ambiente, che conservava temperatura quasi costante, e l'intorno del filo; e, per limitare le cause di errore dovute al riscaldamento del filo per effetto *joule*, si chiudeva il circuito della pila a lunghi intervalli e per il tempo strettamente necessario. A partire da un valore minimo della forza deformatrice, il filo di bismuto è stato assoggettato ad una serie numerosa e ripetuta di trasformazioni cicliche unilaterali, con ampiezza via via crescente, e la variazione del carico avveniva ad intervalli di circa 20′, tempo ritenuto sufficiente (quando si opera per valori non troppo elevati del carico) a ridurre al minimo le cause di errore inerenti alle variazioni termiche determinate dalle deformazioni elastiche del filo. Le variazioni di lunghezza e la temperatura erano apprezzate successivamente alla determinazione della resistenza elettrica; e, nel determinare il valore della variazione di resistenza, si è supposto costante il rapporto della variazione della temperatura al tempo, per tutta la durata di una intera trasformazione ciclica; ciò equivale a considerare quale valore vero della variazione di resistenza elettrica del filo, per un determinato carico, la media dei valori relativi alla variazione della resistenza, nelle due fasi nelle quali si compie il ciclo. In alcuni casi le esperienze furono ripetute assoggettando il filo all'azione del campo magnetico fornito da apposito rocchetto coassiale al filo di bismuto.

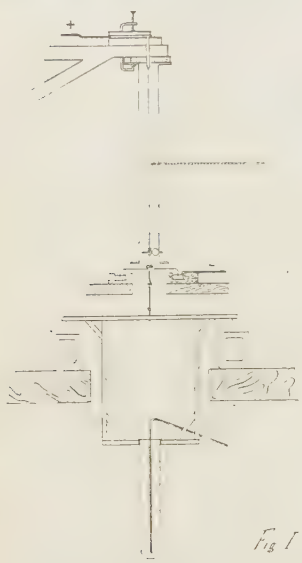


Fig. 1

Risultati sperimentali.

Tra le numerose serie complete di esperienze, le quali tutte presentano lo stesso carattere di regolarità, solo alcune sono state prese in particolare considerazione, ed i valori relativi si possono desumere dai diagrammi annessi, dove indico con $\frac{\Delta l}{l}$ l'allungamento relativo, con $\frac{\Delta r}{r}$ la variazione

relativa di resistenza, con H il campo, e distinguo con numeri ed indici progressivi il filo e la serie.

Per dare un'idea dei particolari delle esperienze, riporto i risultati numerici di una serie completa.

SERIE I_3.

ORA	TEMPERATURA	CARICO aggiunto gr.	RESISTENZA Ohm	DIVISIONI scala	Δd	Δr $10^{-4}\times$
8,50′	16°,8	—	2,5119	217,7	—	—
9,15′	16,84	10,52	2,5106	220,7	+ 3,0	— 13
9,35′	16,84	— 10,52	2,5121	217,8	— 2,9	+ 15
10,0′	16,87	10,52	2,5109	221.0	+ 3,2	— 12
10,20′	16,89	— 10,52	2,5128	218,1	— 2,9	+ 19
10,40′	16,92	19,99	2,5103	224,6	+ 6,5	— 25
11,3′	16,94	— 19,99	2,5133	218,8	— 5,8	+ 30
11,25′	16,95	19,99	2,5105	225,1	+ 6,3	— 28
11,42′	16,98	— 19,99	2,5137	219,5	— 5,6	+ 32
12,3′	17,0	29,46	2,5097	228,9	+ 9,4	— 40
12,20′	17,0	— 29,46	2,5143	220,4	— 8 5	— 46
13,12′	17,1	29,46	2,5109	231,2	+ 10,8	— 46
13,50′	17,3	— 29,46	2,5168	221,4	— 9,8	+ 59
14,25′	17,4	38.93	2,5125	236,4	+ 15,0	— 43
15,7′	17,43	— 38,93	2,5184	224,2	— 12,1	+ 59
15,50′	17,58	38.93	2,5142	237,0	+ 12,7	— 58
16,18′	17,7	— 38,93	2,5203	225,4	— 11,6	+ 61
16,34′	17.8	48,40	2 5147	244,9	+ 19,5	— 56
16,51′	17,83	— 48,40	2.5219	230,0	— 14,9	+ 72
17,13′	17,86	48,40	2,5157	247,2	+ 17,2	— 62
17.37′	17,85	— 48.40	2,5224	232,3	— 14,9	+ 67
17.55′	17,85	57,87	2.5155	268,7	+ 36,4	— 69
18,30′	17,84	— 57,87	2,5230	250,7	— 18,0	+ 75
18.49′	17,76	57,87	2,5150	274,4	+ 23,7	— 80
19,15′	17,72	— 57.87	2.5223	257 0	— 17,4	+ 73
19,40′	17,7	65.74	2,5149	299,0	+ 42,0	— 74
20.2′	17,62	— 65,74	2,5233	279.4	— 19,6	+ 84
20 35′	17,6	65,74	2.5156	313.4	+ 34,0	— 77
20,55′	17.56	— 65,74	2,5241	293,6	— 19,8	+ 85

Lunghezza del filo . . . . . L = 159.63 mm.
Lunghezza del filo utile per lo studio elastico l = 147.38 »
Distanza dello specchio dalla scala . . . . . D = 1679 »
Una divisione della scala = 2 mm.

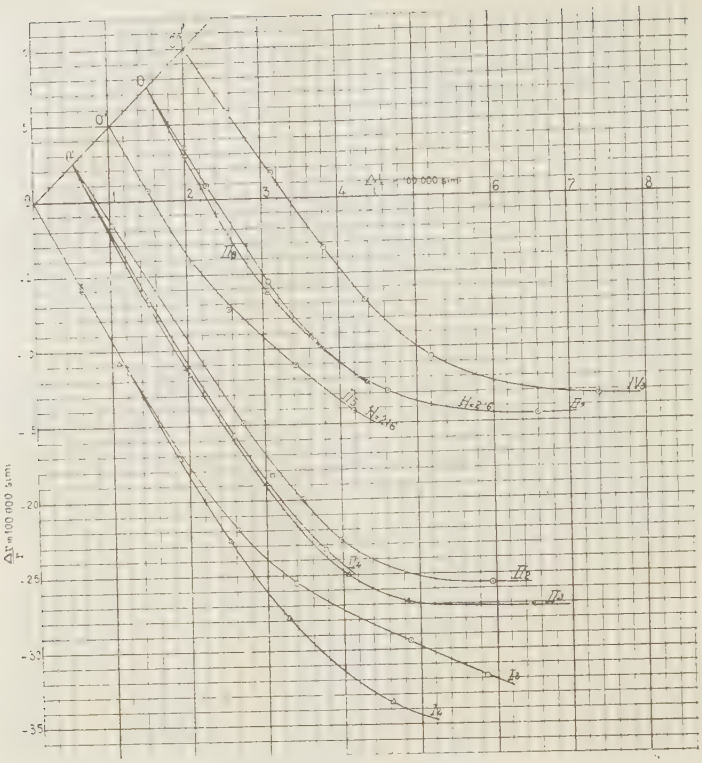


Fig. 2.

Prendendo in esame i valori numerici relativi al processo elastico del filo, si nota come, per valori piuttosto piccoli della forza deformatrice, valga una certa legge di proporzionalità tra le forze e le deformazioni; col crescere del carico, viene a cessare la validità della legge di Hooke e si rendono manifesti gli effetti dovuti all'elasticità susseguente del filo. L'esame dei diagrammi relativi alla variazione della resistenza elettrica, in rapporto alla variazione del carico, rivela nel bismuto notevole comportamento anomalo, poichè da essi si desume che al crescere della dilatazione longitudinale, lungi dall'aversi per il bismuto gli aumenti di resistenza che sarebbero da prevedersi tenuto conto delle relative variate dimensioni del filo, si ha invece diminuzione continua di resistenza, con legge di proporzionalità agli allungamenti in un primo tempo e poi con rapidità sempre più piccola, in modo da manifestarsi la tendenza a raggiungere un ramo asintotico, nel campo delle forze nel quale il filo presentava marcata plasticità. In un'altra fase, cui ci si spinse nelle serie I_4 e IV_3, si lasciò agire il peso tensore per molte ore e si accertò, corrispondentemente alla deformazione continua e lenta sotto

Serie I_4.

Kgr./mm².	$\frac{\Delta l}{l}$ $10^{-4}\times$	$\frac{\Delta r}{r}$ $10^{-4}\times$	$\frac{\Delta l}{l}(1-2\sigma)$ $10^{-4}\times$	$\frac{\Delta \varrho}{\varrho}$ $10^{-4}\times$
13,21	0.61	— 5.67	0.8	— 6.5
26.41	1.01	— 11.1	1.4	— 12.5
39,62	1.85	— 17.23	2.6	— 19.8
52,83	2.50	— 22.7	3.5	— 26.2
66,04	3.26	— 27.9	4.6	— 32.5
79,24	4.63	— 33 5	6.6	— 40.1
92.45	10.5	— 27.5	14.7	— 42
"	14.4	— 19.6	20.2	— 40
"	16.4	— 15.7	23.0	— 39
"	19.0	— 11.4	26.6	— 38
"	21.8	— 6.7	30.5	— 37
"	23.6	— 3.5	33.0	— 37
"	25.1	— 0.8	35.1	— 36

Serie IV_3.

Kgr./mm².	$\frac{\Delta l}{l}$ $10^{-4}\times$	$\frac{\Delta r}{r}$ $10^{-4}\times$	$\frac{\Delta l}{l}(1-2\sigma)$ $10^{-4}\times$	$\frac{\Delta \varrho}{\varrho}$ $10^{-4}\times$
13,21	0.56	— 4.36	0.8	— 5 1
26.41	1.12	— 8.83	1.6	— 10.4
39.62	1.80	— 12.58	2.5	— 15.1
52,83	2.34	— 16.8	3.3	— 20.1
66.04	3.19	— 20.7	4.5	— 25.2
79.24	5.38	— 22.8	7.5	— 30 4
92,45	12.0	— 19.6	16.8	— 36
"	16.5	— 7.9	23.1	— 31
"	18.4	— 2.1	25.8	— 28
"	20.4	+ 3.8	28.6	— 24
"	23.0	+ 7.9	32.2	— 24
"	25 8	+ 18.4	36.1	— 18
"	28.3	+ 21.3	39.6	— 18

l'azione di un carico prossimo al limite di rottura, in un primo tempo una graduale diminuzione di resistenza, indi un aumento: ma, come si deduce dall'esame delle tabelle anzidette, tenendo conto delle variate dimensioni, si trova che l'effetto si riduce ad una graduale diminuzione del valore assoluto di $\frac{\Delta \varrho}{\varrho}$.

Dagli annessi diagrammi, relativi ai cicli compiuti entro i limiti di stabilità elastica, risulta che in ogni serie ciclica completa la curva delle $\frac{\Delta r}{r}$ in funzione delle $\frac{\Delta l}{l}$, tende a raggiungere un ramo asintotico in corrispondenza a valori di $\frac{\Delta l}{l}$ numericamente diversi da filo a filo, e per uno stesso filo dipendenti dal processo elastico al quale il filo è stato precedentemente assoggettato nel senso che cresce in valore assoluto $\frac{\Delta r}{r}$ nelle successive serie e sembra tendere ad un valore limite dopo poche serie complete, quando il filo ha raggiunto una struttura interna particolare di equilibrio, certamente diversa da quella propria primitiva.

Azione del campo longitudinale.

L'elica magnetizzante generatrice del campo è costituita da un filo di rame avvolto attorno ad un tubo di ottone lungo cm. 23,7 e comprende 406 spire; il campo creato all'intorno del filo di bismuto risulta sensibilmente uniforme. Si sono potuti realizzare solo campi relativamente deboli (216 unità assolute C. G. S.) dovendosi evitare gli inconvenienti gravi che si verificano usufruendo di correnti intense, le quali producono riscaldamento nel filo e determinano oscillazioni nei valori della resistenza, dovuti ad irregolare scambio di calore tra il solenoide e l'ambiente. I diagrammi delle serie II_5 e II_7 si riferiscono all'azione del campo. Essi riproducono l'anomalìa riscontrata nelle altre serie e rivelano la tendenza delle curve a raggiungere un ramo asintotico, in corrispondenza a valori di $\frac{\Delta r}{r}$ notevolmente più piccoli di quelli relativi ai precedenti cicli completi per lo stesso filo: però il fenomeno inverso non si verifica nel ciclo successivo II_8, durante il quale il bismuto è stato sottratto all'azione del campo. Sembra quasi che il campo eserciti azione antagonista, rispetto a quella esercitantesi sul bismuto nel processo di trazione del filo.

CONCLUSIONI.

1) Durante il processo di trazione, la resistenza elettrica del filo diminuisce al crescere del carico: per piccoli carichi, con legge di proporzionalità alle deformazioni; per carichi elevati, con rapidità sempre più piccola.

2) Sotto l'azione di un peso tensore costante in prossimità del limite di rottura, la resistenza specifica del bismuto aumenta gradualmente; ma si mantiene sempre inferiore al valore posseduto dal filo prima di essere deformato.

3) Il campo magnetico esercita forse azione contraria a quella prodotta dal carico sulla variazione della resistenza elettrica; occorrono però altri dati sperimentali per un giudizio più sicuro.

Al prof. M. Cantone, il quale ha voluto gentilmente affidarmi lo studio di cui è oggetto la presente Nota e che mi è stato largo di consigli e di aiuti, esprimo la mia viva gratitudine.

Chimica vegetale. — *Sintesi di un peptide dall'acido aspartico cogli enzimi vegetali* (1). Nota preliminare di C. Ravenna, presentata dal Socio G. Ciamician.

Le esperienze descritte nelle precedenti Note (2) hanno dimostrato che, per prolungata ebollizione delle soluzioni acquose di asparagina, questa si si trasforma parzialmente nell'acido asparagil-aspartico (dipeptide dell'acido aspartico di Fischer), e che lo stesso dipeptide può ottenersi dal malato acido di ammonio, il quale, per riscaldamento a 210°, dà origine ad un corpo dalla formula minima $C_4H_3NO_2$ (l'antica imide fumarica) a cui assegnammo la costituzione probabile di un'anidride dell'acido 2.5-dichetopiperazin-3.6-diacetico, $C_8H_6N_2O_4$. Da tale anidride venne appunto da noi ottenuto, per trattamento con acqua di barite a freddo, l'acido asparagil-aspartico. Nelle citate Note abbiamo messo in evidenza l'importanza che hanno, a nostro avviso, tanto la trasformazione dell'asparagina come quella del malato ammonico nel dipeptide dell'acido aspartico: trasformazioni ottenute senza intervenuti chimici energici. Ci eravamo perciò proposti di studiare fino a qual punto le sintesi in parola potessero essere comparate coi processi naturali che conducono alla sintesi delle proteine nelle piante. Sebbene il programma di ricerche in questo senso sia appena all'inizio, pubblico nella presente Nota, sia pure con riserva, l'interessante risultato ottenuto facendo agire sull'asparagina i catalizzatori vegetali.

Nel corso delle esperienze delle quali da lungo tempo si occupano Ciamician e Ravenna (3), venne osservato che non soltanto le piante vive ma anche le piante triturate hanno attitudine a determinare particolari processi sintetici. Così la saligenina, la pirocatechina, l'idrochinone, il nitrile e l'acido mandelico, gli acidi lattico e tartarico e lo stesso glucosio si trasformano parzialmente in composti dai quali, per azione dell'emulsina o degli acidi diluiti, si rigenerano le sostanze originarie. La natura di tali prodotti, alcuni dei quali potrebbero essere glucosidi, non è per ora chiarita; rimangono peraltro innegabili gli effetti sintetici determinati dalle piante triturate, che furono specialmente dimostrati per la saligenina la quale, oltre a dare, come

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

(2) C. Ravenna e G. Bosinelli, questi Rendiconti, XXVIII, *2*, 113 (1919); XXVIII, *2*, 137 (1919).

(3) G. Ciamician e C. Ravenna, questi Rendiconti, XVIII, *2*, 594 (1909); XXVII, *2*, 293 (1918). Vedasi anche la XII Memoria, *Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali*, in corso di pubblicazione.

fu detto, un composto scindibile dall'emulsina, si trasforma in larga misura nella polianidride saliretina.

Era perciò da supporsi che le sostanze attive contenute nelle piante potessero trasformare l'asparagina nel dipeptide dell'acido aspartico che può essere considerato come un'anidride iminica. Le esperienze che descrivo in questa Nota preliminare indicano che deve formarsi appunto un composto di tale natura.

In un pallone, della capacità di circa tre litri, furono posti gr. 500 di foglie di spinaci triturate in poltiglia fine e gr. 20 di asparagina sciolta in 500 cc. di acqua tiepida. Al miscuglio si aggiunse un poco di toluolo come antisettico e si lasciò a sè il pallone tappato con cotone per 20 giorni, in termostato alla temperatura di 25° circa. La poltiglia venne quindi spremuta ed il liquido filtrato attraverso carta. Per vedere se dall'asparagina avesse preso origine l'acido asparagil-aspartico, tutto il liquido tale e quale, senza concentrarlo per evitare che col riscaldamento potesse formarsi il dipeptide, fu trattato con acetato basico di piombo in piccolo eccesso. Si ottenne un precipitato giallastro che venne lavato ripetutamente per centrifugazione, quindi sospeso nell'acqua e decomposto con idrogeno solforato. Il liquido, filtrato dal solfuro di piombo, lasciò separare, per concentrazione nel vuoto, dei cristalli aghiformi che fondevano a 190°; posti nel vuoto su acido solforico, sfiorivano mentre il punto di fusione si innalzava intorno ai 180° con decomposizione. Erano perciò con ogni probabilità costituiti dall'acido ossalico normalmente contenuto nelle foglie di spinaci.

Il liquido filtrato dall'acido ossalico, per ulteriore concentrazione nel vuoto, lasciò un residuo sciropposo misto ancora a pochi cristalli. Per trattamento con alcool i cristalli entrarono in soluzione mentre lo sciroppo si trasformò in una polvere (circa 1 gr.) amorfa, bianco-grigiastra, solubilissima nell'acqua, insolubile nell'alcool. Essa venne ripetutamente lavata con alcool e seccata nel vuoto su acido solforico. Riscaldata in tubo da punto di fusione, poco oltre i 100° si rigonfia dando una massa schiumeggiante che riempie il tubetto e trabocca. Questi caratteri hanno fatto ritenere che la sostanza in questione fosse realmente il dipeptide dell'acido aspartico. Le analisi non diedero peraltro numeri esatti per la difficoltà, stante la piccola quantità di cui disponevo, di separare la sostanza dalle materie che provenivano dagli spinaci.

Non potendo per ora purificare completamente la sostanza, ho cercato di stabilirne l'identità per mezzo dell'idrolisi che avrebbe naturalmente dovuto condurre all'acido aspartico. Questo non poteva provenire dall'asparagina libera contenuta negli spinaci, perchè il prodotto era stato ottenuto per mezzo dell'acetato di piombo che non precipita nè l'asparagina nè l'acido aspartico e dalle quali materie la sostanza estratta differisce anche per la grande solubilità Per farne l'idrolisi, tutta la sostanza rimasta (gr. 0,4) fu

bollita a ricadere per 12 ore con 20 cc. di acido solforico normale; dal liquido venne quindi eliminato l'acido solforico colla quantità esatta di barite, ed il filtrato dal solfato di bario fu concentrato rapidamente a bagnomaria in corrente d'aria. Si separò una crosta cristallina alquanto colorata che venne ridisciolta in acqua, bollita con carbone animale ed il filtrato nuovamente concentrato a piccolo volume. Si separarono, per raffreddamento, dei cristalli a forma di laminette che vennero nuovamente purificati dall'acqua nella quale a freddo sono poco solubili. La forma cristallina, come pure la microanalisi dimostrarono che essi erano costituiti da acido aspartico.

mg. 3,797 di sostanza diedero mg. 5,05 di CO_2 e mg. 1,85 di H_2O.
mg. 2,863 di sostanza diedero cc. 0,252 di N ($t = 18°$; $p = 757$ mm.).

In 100 parti:

Calcolato per $C_4H_3NO_4$		Trovato
C	36.09	36,27
H	5.26	5,45
N	10.52	10,29

È lecito dunque affermare che il corpo ottenuto per precipitazione coll'acetato di piombo dall'estratto della poltiglia di spinaci può essere considerato come un polipeptide derivante dall'acido aspartico e probabilmente l'acido asparagil-aspartico sopramenzionato. Sebbene l'analisi non abbia dato i numeri esattamente richiesti, il contegno della sostanza ed il prodotto dell'idrolisi ne hanno fornito buoni indizi. Mi riservo tuttavia di dare la dimostrazione definitiva mediante esperienze su più larga scala che ho già iniziato.

Come controllo dell'esperienza ora descritta venne posto, contemporaneamente al primo e per uno stesso tempo, un altro pallone contenente soltanto 500 gr. di poltiglia di spinaci, mezzo litro d'acqua e un poco di toluolo per antisettico, allo scopo di vedere se l'acido asparagil-aspartico si trovasse naturalmente nella poltiglia di spinaci. Procedendo nel modo dianzi descritto, l'estratto acquoso fornì anche in questo caso, coll'acetato di piombo, un precipitato che venne sospeso in acqua e trattato con idrogeno solforato. Il liquido filtrato lasciò separare per concentrazione i cristalli di acido ossalico contenuto negli spinaci; e per ulteriore evaporazione rimase una piccola quantità di sciroppo che per trattamento con alcool si trasformò anch'esso in una polvere amorfa solubilissima nell'acqua. La polvere ha peraltro un contegno del tutto diverso dall'acido asparagil aspartico. Riscaldata fino a 250°, annerisce senza rigonfiarsi; bollita come precedentemente per 12 ore con acido solforico normale si ottenne, dopo eliminazione dell'acido solforico colla quantità esatta di barite, un liquido che per concentrazione non lasciò separare cristalli. In questa prova non è stato dunque rinvenuto il peptide del-

l'acido aspartico formatosi, con ogni probabilità, nell'esperienza precedente coll'asparagina. Non è tuttavia da escludere in modo assoluto, anzi appare verosimile che, dato il modo della sua formazione, in piccola quantità possa essere presente anche nella stessa poltiglia di spinaci. La questione sarà ulteriormente esaminata nelle esperienze più in grande, già iniziate.

Un'altra prova di controllo fu eseguita lasciando a sè per egual tempo una soluzione di 20 gr. di asparagina in un litro di acqua e un poco di toluolo, allo scopo di vedere se alla temperatura del termostato l'asparagina si trasformasse parzialmente nel dipeptide dell'acido aspartico indipendentemente dalla presenza degli enzimi vegetali. Da questa soluzione non si ottenne peraltro traccia di precipitato coll'acetato di piombo. Ciò prova che l'acido asparagil-aspartico non si era formato, essendo la reazione coll'acetato di piombo assai sensibile.

Le esperienze preliminari descritte in questa Nota hanno dunque indicato che per azione di enzimi vegetali si forma dall'asparagina un peptide dell'acido aspartico e, per quanto è a mia cognizione, sarebbe questo il primo caso di una simile sintesi, per mezzo di catalizzatori organici, fuori dell'organismo. Come era stato messo in evidenza alla fine di una delle precedenti Note (1), la formazione del dipeptide dell'acido aspartico per ebollizione delle soluzioni di asparagina appariva di qualche interesse anche dal punto di vista del metabolismo vegetale. Ora questo interesse mi sembra accresciuto dal fatto che dall'asparagina, per azione di enzimi vegetali, si può arrivare ad un composto che, data la frequenza di questa amide nelle piante, potrebbe essere considerato come un primo passo nella sintesi naturale delle proteine. Sarà però necessario di estendere la ricerca ad altri acidi amidati, ciò che mi propongo di fare.

Ringrazio infine il dott. Gaetano Bosinelli per la sua attiva e preziosa collaborazione in queste esperienze.

(1) Questi Rendiconti, XXVIII, 2, 117 (1919).

Chimica. — *Intorno alla Arbusterina ed ai suoi derivati* (1). Nota di Giovanni Sani, presentata dal Socio G. Koerner.

Lo studio delle diverse fitosterine, di cui mi sono finora occupato, mi conferma nella mia convinzione che si tratta di diversi isomeri, che si differenziano fra loro per alcune proprietà che si accentuano talora in misura assai saliente, per cui queste ricerche presentano tuttora indubbio interesse; ora, avendo a mia disposizione una certa quantità di olio del seme di *Arbutus Unedo* ne ho estratto l'arbusterina contenuta, valendomi del solito metodo del Bömer.

Questa sostanza è accompagnata da due altre insaponificabili: una cerosa che è un idrocarburo di colore giallo citrino; l'altra che cristallizza in sferule di colore giallo ranciato, di odore gratissimo, delicato che studierò più tardi. Queste sostanze, oltre al godere delle stesse proprietà della fitosterina che accompagnano, rispetto alla solubilità nei varii solventi sono presenti in un rapporto ragguardevole: sicchè l'isolamento della sostanza, di cui è argomento la presente Nota, ha presentato difficoltà notevoli e richiesto di conseguenza grande tempo.

La sostanza, separata allo stato di chimica purezza e cristallizzata da soluzioni diluitissime di alcool a 97° in miscela a poco etere, si presenta in aggruppamenti di pagliuzze bianche con splendore setaceo, è idrata e fonde a temperatura relativamente non molto elevata. Scaldata in tubicino, fonde a 129°. La sua soluzione in cloroformio fornisce con acido solforico la solita reazione, dapprima rosso ciliegio, che passa poi al violetto sporco con riflessi porporini, mentre l'acido solforico sottostante si colora in giallo, poi in bruno con fluorescenza verde.

La sostanza è otticamente attiva, devia a sinistra il piano della luce polarizzata ed ha un potere rotatorio specifico:

$$(\alpha)\ D^{15°} = -15°,20'.$$

In questo si differenzia molto dalle altre fitosterine da me studiate; infatti l'Ampelosterina (2) ha un potere rotatorio specifico:

$$(\alpha)\ D^{15°} = -30°,45',$$

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica agraria del R. Istituto superiore agrario di Perugia.

(2) Sani, Staz. Agr. Sper. It., vol. XXXVIII, f. X, VI.

l'Oleasterina [1] ha un potere rotatorio specifico:

$$(\alpha)\ D^{15^\circ} = 28^\circ,9'$$

mentre le colesterine hanno un potere rotatorio specifico più elevato.

La colesterina della bile ha dato a Menozzi [2]

$$(\alpha)\ D^{14^\circ} = -34^\circ,1',$$

quella del latte [3]

$$(\alpha)\ D^{15^\circ} = -33^\circ,7'$$

e la Bombicesterina [4]

$$(\alpha)\ D^{15^\circ} = -34^\circ,$$

valori che, come si vede, sono ancora più lontani da quello della Arbusterina.

Determinazione dell'acqua di cristallizzazione.

Grammi 2,80 di sostanza, scaldati in tubo Liebig, in corrente d'aria asciutta, fino a peso costante, hanno perduto gr. 0,1283 di acqua, il che dà per cento 4,80, mentre il teorico per una molecola d'acqua di cristallizzazione è 4,69 per cento, in corrispondenza alla formola $C^{26}H^{43}OH . H^2O$.

Nella sostanza anidra ho determinato il C e l'H ed ho ottenuto questi risultati: gr. 0,248 di sostanza diedero gr. 0,7602 di CO^2 e gr. 0,2702 di H^2O; per i quali dati si ha:

Trovato	Calcolato per $C^{26}H^{43}OH$
C = 83,53	C = 83,87 %
H = 12,12	H = 12,36 %

Benzoato di arbusterina.

Della sostanza ho preparato il benzoato scaldandone alcuni grammi con un leggero eccesso di anidride benzoica a 145°-150° per alcune ore in corrente di anidride carbonica, ed ho ottenuto una sostanza che, cristallizzata da alcool bollente, si presenta in cristalli brillanti, fondenti a 137°, che ho inviati al prof. Ettore Artini per lo studio cristallografico. Egli mi comunicava i seguenti dati: « I cristalli non sono affatto misurabili, si tratta di squamette rettangolari allungate; i due lati paralleli lunghi sono perfetta-

(1) Sani, Staz. Agr. Sper. It., vol. XXXV, f. IV.
(2) Menozzi, Rend. Lincei, vol. XII, I° sem., f. IX.
(3) Menozzi, Id. id.
(4) Menozzi e Moreschi, Rend. Lincei, vol. XVII, 1° sem., f. 3°.

mente nitidi ma le laminette sono di solito sensibilmente assottigliate verso le due estremità formate dai lati brevi che sono invece spesso curvi e male delineati; l'estinzione, otticamente positiva, è parallela all'allungamento ». All'analisi elementare ha dato: gr. 0,221 di sostanza fornirono gr. 0.6794 di CO^2 e gr. 0.2076 di H^2O per cui si ha:

Trovato	Calcolato per $C^{36}H^{43}O.OC^6H^5$
C = 83,39	C = 83,19
H = 10,16	H = 10,08

Acetato di arbusterina.

L'etere acetico all'arbusterina venne preparato scaldando gr. 2.6717 della sostanza con un eccesso di anidride acetica e mentenendo all'ebollizione per alcuni minuti, evaporando a secchezza a b. m., riprendendo con alcool bollente, poscia scolorando con nero animale e facendo cristallizzare. Si ottengono cristalli abbastanza bene sviluppati cristallizzando da soluzioni molto diluite, che fondono a 110°.

Alla combustione hanno dato i seguenti risultati: gr. 0.251 di sostanza fornirono gr. 0,7493 di CO^2 e gr. 0.2493 di H^2O per cui si ha

Trovato	Calcolato per $C^{36}H^{43}O.OC.CH^3$
C = 81,09	C = 81,15
H = 11,00	H = 11.02

Comportamento dell'arbusterina con alogeni

Ricerche eseguite per stabilire la quantità di alogeni fissate dalla Arbusterina mi fornirono risultati che si allontanano da quelli ottenuti finora sulle collesterine, onde crede opportuno estenderle anche alla Oleasterina ed all'Ampelesterina, per vedere se queste differenze si verificano anche in quei due composti e riferire insieme i risultati ottenuti, con le deduzioni che ne seguiranno

Biochimica vegetale. — *La nicotina nel tabacco (contributo allo studio della genesi e della funzione degli alcaloidi)* [1]. Nota di Bernardini Luigi, presentata dal Socio E. Paternò.

Come è ben noto le piante, accanto ai principii fondamentali del loro organismo, elaborano altri gruppi di sostanze — alcaloidi, glucosidi, terpeni, sostanze tanniche e coloranti ecc. — che rappresentano ancora altrettanti capitoli oscuri della biochimica vegetale.

Fra queste sostanze, gli alcaloidi hanno richiamato molto l'attenzione del chimico e del biologo; ma se la chimica di questi interessanti prodotti è abbastanza progredita, non si è riusciti ancora a chiarire la genesi e la funzione dell'alcaloide nella pianta che lo produce.

Allo scopo di portare un contributo a quest'ultima questione comunico una prima serie di ricerche intorno alla nicotina nel tabacco.

Gli studî di biochimica vegetale sulla nicotina offrono una scarsa letteratura. La distribuzione della nicotina nel tabacco è stata studiata con ricerche istochimiche da Errera, Maistriau, Clautriau e dal De Toni [2] e quantitativamente specialmente dallo Schloesing. Il seme non contiene nicotina, l'alcaloide comparirebbe nella pianta quando questa ha raggiunto un certo sviluppo; nella pianta è distribuita in tutti gli organi e massimamente nelle foglie, ed è localizzata nei tessuti tegumentali; nelle foglie e nel fusto la proporzione della nicotina va diminuendo dal basso all'alto della pianta

Albo, Ciamician e Ravenna hanno trattato la questione dell'origine e della funzione dell'alcaloide. Albo [3], credendo di aver riscontrato la solanina nel seme di tabacco, suppone che durante la fruttificazione, nella placenta e nel seme, la nicotina venga trasformata in una sostanza meno complessa e di più facile utilizzazione come sostanza di riserva azotata; ma Scurti e Perciabosco [4] hanno tolto la base di tale ragionamento col dimostrare l'assenza della solanina nel seme del tabacco. Ciamician e Ravenna [5] hanno eseguito accurate ricerche sulla produzione della nicotina in piante di tabacco alle quali erano state inoculate sostanze azotate e idrocarbonate (piridina, piperidina, acido carbopirrolico, asparagina, ammoniaca e glucosio). I risultati ottenuti non avrebbero condotto a conclusioni sicure; ma,

[1] Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico sperimentale dei Tabacchi.

[2] Errera. Soc. belg. de microsc. 1885-1886, Bruxelles; De Toni, Atti R. Ist. Veneto sc. ed art., serie 7ª, 1893.

[3] Albo, *Contr. biol. veget.*, Palermo, vol. 3°, pag. 60.

[4] Scurti e Perciabosco, Gazz. chim. ital., 37, parte II, 1906.

[5] Ciamician e Ravenna, Atti R. Acc. Lincei, 1911, 1° sem.

essendo gli autori riusciti a dimostrare nel tabacco la presenza della isoamilamina, ed avendo riscontrato un aumento di alcaloidi nelle piante inoculate con ammoniaca, glucosio e specialmente con asparagina, ritengono probabile l'ipotesi del Winterstein (1), che per la formazione degli alcaloidi, le piante utilizzino basi provenienti da acidi amidati. Ravenna e Babini (2), sperimentando in seguito in soluzione nutritiva (forse per eliminare la lesione traumatica dell'inoculazione che nelle esperienze precedenti aveva da sola provocato un aumento di nicotina), hanno cercato di confermare tale veduta, provando l'influenza del glucosio e della luce sulla produzione della nicotina; ma i risultati discordi ottenuti non hanno permesso di trarre deduzioni attendibili.

Le presenti ricerche riguardano:

Distribuzione della nicotina. Si è determinata in tre piante di Kentuchy coltivate in una stessa parcella di terreno del campo dell'Istituto sper. colt. tabacchi di Scafati. Le piante erano state poste al campo sui primi di maggio: la pianta *A* fu raccolta il 6 agosto a fioritura avanzata; la pianta *B* il 4 settembre con infruttescenza a semi in gran parte maturi; la pianta *C* il 29 luglio fu cimata asportandone il boccio floreale e, tenuta libera da germogli, fu raccolta il 4 settembre.

La nicotina è stata determinata col metodo Bertrand e Javillier all'acido sillico-tungstico. Nella tabella seguente riporto i risultati:

			% di nicotina nella sostanza secca		
			Pianta **A**	Pianta **B**	Pianta **C**
Radici	vecchie		0,43	0,68	0,46
	giovani		0,58	0,80	0,63
Fusto	basilare		0,32	0,30	0,60
	mediano		0,18	0,15	0,82
	apicale		0,09	0,08	1,07
Infiorescenza			0,15	—	—
Infruttescenza			—	tracce	—
Foglie	basse corone	lembi	1,68	3,12	4,10
		costole	0,14	0,28	0,45
	medie corone	lembi	1,05	2,94	4,50
		costole	0,10	0,22	0,56
	corone apicali	lembi	0,56	1,84	4,46
		costole	0,05	0,18	0,54

(1) Winterstein und Tier, *Die Alkaloide*, Berlin, 1910.

(2) Ravenna e Babini, Atti R. Acc. Lincei, 1911, 2° sem.

Comparsa della nicotina e influenza della luce. — Numerose prove mi hanno dimostrato contrariamente alle asserzioni di Errea e De Toni, che la nicotina compare nella pianta nei primissimi periodi del suo sviluppo: essa si forma nelle foglie e la sua formazione dipende dalla comparsa della clorofilla. Ad esempio: mentre 20.000 piantine raccolte in germinatoi a sabbia quarzosa quando non avevano ancora emesso la crocetta, con dimensioni delle due foglioline non superiori a mm. 3 × 3, hanno permesso una determinazione quantitativa di nicotina (si ottennero gr. 2,1860 di sostanza secca col 0,29 % di nicotina), uno stesso numero di piantine raccolte nelle stesse condizioni, ma germinate e cresciute al buio, non dettero traccia di nicotina, così in altre pianticelle cresciute alla luce, mentre si potè dimostrare la presenza della nicotina nelle foglioline, non se ne ottennero che traccie infinitesime nelle radici e nei fusticini (1).

Utilizzazione della nicotina come riserva azotata. — Furono scelte (nella stessa parcella già menzionata) tre piante cimate *A*, *B*, *C*, dopo che le foglie furono giunte a maturazione industriale. Determinazioni di nicotina, eseguite in piante della stessa parcella ed in analoghe condizioni, fornirono: nelle foglie, una percentale dal 4,30 al 4,50 %; nelle radici, dal 0,55 al 0,70 %. Le tre piante furono poste nelle seguenti condizioni: *A* fu spogliata dalle foglie e tenuta libera da germogli; *B* fu spogliata dalle foglie e si lasciò sviluppare fino a fioritura un germoglio basilare; *C* fu spogliata dalle foglie meno le ultime due apicali, utizzandosi la terza per la determinazione della nicotina, e si lasciò sviluppare fino a fioritura un germoglio nato all'ascella dell'ultima foglia. Nelle radici delle piante *A* e *B* raccolte contemporaneamente, e nelle due foglie rimaste della pianta *C*, è stata determinata la nicotina.

Si ottennero i seguenti risultati:

Pianta *A* — Radici vecchie 0,50 % di nicotina.
" — " giovani 0,73 " "
" *B* — " vecchie 0,70 " "
" — " giovani 0,82 " "
" *C* — Foglia raccolta prima dello sviluppo del germoglio 4,36 % nicot.
Foglia " dopo lo " " 4,42 " "

Azione della nicotina, della piridina e della picolina sulla germinazione del seme di tabacco. — Questa questione fu affrontata in parte senza attribuirle il suo vero significato fisiologico, per la prima volta dal Cornevin e di poi dal De Toni (2). Questi autori provarono l'azione della

(1) Come è noto, il reattivo svela fino a 3/10,000 di nicotina.
(2) De Toni, Atti R. Ist. Veneto sc. ed art., 1892-1893.

nicotina sulla germinazione del seme di tabacco e stabilirono che essa determina un ritardo o impedisce la germinazione in soluzione dall'1 e 2 %. Ho ripetuto le esperienze sia perchè, avendo gli autori precedenti provata la base libera, ho voluto sperimentare l'azione dei sali di nicotina, sia perchè ho creduto interessante di comparare insieme il comportamento della piridina e della picolina. Ho trovato, ripetendo le esperienze, e con migliaia di semi, in germinatoi a carta da filtro svedese e a sabbia di quarzo, che il solfato e il tartarato di nicotina impediscono la germinazione del seme di tabacco anche in soluzione all'uno per mille e la ostacolano, ritardandola, in soluzioni al 1/2 per mille, mentre soluzioni anche all'1 % di piridina e di picolina non hanno influenza nociva sulla germinazione.

Da queste ricerche risultano i seguenti fatti:

La nicotina, che non è contenuta nel seme, è dannosa alla sua germinazione, mentre non lo sono anche in più forti concentrazioni altri composti a nucleo eterociclico, quali ad es. la piridina e la picolina, che con essa hanno relazione di dipendenza chimica.

L'alcaloide comparisce nella giovane pianta non appena s'inizia la funzione clorofiliana, e si origina nella foglia.

La pianta, che nel suo normale sviluppo contiene la nicotina nei suoi organi elaboranti in ragione della maggiore attività vitale sviluppata, risponde ad una grave lesione traumatica — la cimatura — che la colpisce in un momento importante del suo ciclo vegetativo compromettendone la finalità, reagendo coll'intensificare la produzione dell'alcaloide portandolo e localizzandolo nelle regioni prossime al luogo dove avvenne la lesione.

La nicotina localizzata delle radici e particolarmente accumulata nelle foglie non viene utilizzata dalla pianta anche quando quest'ultima è posta in condizioni favorevoli ad una sua possibile utilizzazione.

Questi risultati conducono ad ammettere che la nicotina, originantesi probabilmente nell'organo elaborante da alcuni residui del catabolismo azotato, venga elaborata dalla pianta, sia per impedire l'accumularsi nell'organismo di tali resti o rifiuti, sia per utilizzarli, esaltandone così la dannosità, a difesa dei suoi organi. Non si spiegherebbe altrimenti perchè la pianta di tabacco, che, come, ogni altro organismo deve economizzare le energie necessarie per il suo equilibrio fisiologico, debba sentire la necessità di elaborare una sostanza, come la nicotina, quando questa è più dannosa dei prodotti da cui deriva, se la sua funzione dovesse limitarsi semplicemente a quella di eliminare così dall'organismo prodotti dannosi del ricambio.

Ciò, mentre è in accordo con l'ipotesi, sostenuta e convalidata con i suoi interessanti lavori dal Pictet (1), che la formazione degli alcaloidi rappresenta un mezzo col quale la pianta può provvedere ad impedire l'accu-

(1) Pictet, Arch. sc. phis. et nat., Genève, 1905; B. Chem. Ges., vol. 40, 1917.

mularsi nell'organismo di alcuni resti o rifiuti dannosi del ricambio azotato (e precisamente di quelli a nucleo eterociclico resistenti ad un ulteriore processo di metamorfosi regressiva), si concilia con quella troppo unilaterale del Clautriau (1) che assegna agli alcaloidi una speciale funzione protettiva.

Inoltre non mi sembra fuor di luogo ricordare, in ultimo, come si osservino nelle piante analogia di origini e corrispondenza di funzioni con altri prodotti, i tannini ad esempio, che, come è stato accennato, fanno parte con gli alcaloidi di quelle sostanze, cosiddette accessorie, dell'organismo vegetale. Infatti, qualche anno fa, nelle mie ricerche sulle sostanze tanniche nel castagno e sui legni tanniferi (2) io posi in rilievo che il glucoside tannino, elaborato dalla pianta per impedire l'accumularsi di alcuni residui (fenoli poliatomici) del ricambio, è forse più dannoso di questi ultimi, ma, come tale, può essere utilizzato dalla pianta, localizzandolo e accumulandolo, per un meccanismo assai semplice e da me illustrato, nel legno per la sua formazione e conservazione.

Patologia vegetale. — *Influenza della nutrizione e dell'attività radicale sul collasso e il disseccamento prodotti dal freddo* (3). Nota di E. Pantanelli, presentata dal Socio G. Cuboni.

In una Nota precedente ho accennato al fatto, già noto fin dalle esperienze di Sachs (1860) (4), che basta, in specie amanti del caldo, un forte abbassamento di temperatura pur senza congelazione, per causare una fortissima perdita di acqua, un avvizzimento degli organi erbacei, anche se l'ambiente e il terreno sono saturi di umidità. Approfondendo le ricerche, potei assodare (5) che, raffreddando un organo a temperatura prossima a quella di congelamento, si determina un progressivo aumento della permeabilità cellulare, reso evidente in acconci oggetti di ricerca da una rapida emissione di acqua dal tessuto tenuto all'asciutto, e dall'esosmosi di sostanze dal tessuto immerso nell'acqua. Il fatto è generale: l'osservazione, ad occhio nudo o al microscopio, degli organi erbacei, specialmente di foglie sottili, mostra che durante un forte raffreddamento si ha iniezione degli spazî intercellulari e contrazione delle cellule: la perdita del turgore si rivela esteriormente con l'avvizzimento (6).

(1) Clautriau, *Nature et signification des alcaloïdes*, Bruxelles, 1900.

(2) Bernardini, Ann. sc. sup. agric. di Portici, vol. XI; R. Soc chim. ital., sez. Napoli, 1914.

(3) Ricerche eseguite nella R. Stazione di patologia vegetale di Roma.

(4) Questi Rendiconti, (5) 27, 1918. 1° sem., pp. 126-130 e 148-153.

(5) Questi Rendiconti, (5) 28, 1919, 1° sem., pp. 205-209.

(6) La perdita di acqua dal plasma e dal nucleo durante il congelamento fu osservata da Matruchot e Molliard (1902). Young (1915), Thomas e Smith (1919) hanno osser-

Affinchè il turgore, col risollevarsi della temperatura, possa ripristinarsi, occorre che l'acqua, uscita negli intercellulari, sia riassorbita dalle cellule. Ciò non accade se già durante il raffreddamento o col risollevarsi della temperatura l'acqua ha abbandonato l'organo per evaporazione, oppure se la fuoruscita di succo era stata eccessiva e il plasma, precipitato (1) o comunque denaturato, ha perso la facoltà di riassorbirla. Lasciando questo caso, che rientra nei fenomeni di denaturazione degli idrogeli (qualcosa è noto, per es., per la salda d'amido che, congelando, perde la facolta di rigonfiare in acqua), nell'altro caso, in cui il plasma ha conservato la facoltà di riassorbire l'acqua, la parte evaporata di acqua deve essere rifornita dalle radici, altrimenti l'organo avvizzisce irreparabilmente e si secca, pur non essendo stato ucciso dal raffreddamento.

Ha quindi importanza massima, per il ristabilimento del turgore, cioè perchè l'organo superi il danno del freddo, lo stato delle radici. Per averne una nozione precisa, ho esposto a temperatura bassa, ma non tale da produrre la formazione di ghiaccio dentro gli organi, due piante di ben diversa resistenza al freddo, il cece e la favetta. Esse erano allevate in vasi, in terra fina o in sabbia quarzosa, con aggiunta di diversi sali nutritizî, in modo da potere studiare l'influenza dei tre principali elementi nutritizî (azoto, fosforo, potassio) e dell'acidità o alcalinità del liquido del suolo. Raggiunto il massimo sviluppo all'aria aperta ed in pieno sole, si esponevano queste piante al raffreddamento in frigorifero. Le culture erano tutte esposte in quadruplo, così che, mentre due vasi di un dato trattamento erano raffreddati, altri due rimanevano a 15°; ciò permetteva di fare le determinazioni di controllo. Dopo alcune ore di raffreddamento (a temperature varie fra —2° e —3°,5), si toglievano i vasi dal frigorifero e, tolto il materiale di controllo, si lasciava il resto per 24 ore a 15°. Si determinarono ogni volta l'acqua, lo zucchero, l'amido, l'azoto solubile nelle parti aeree, e l'umidità nel suolo, distinguendo così le variazioni avvenute durante il raffreddamento dalle variazioni avvenute dopo il ritorno a 15°.

Con questa metodica si potè stabilire che la sofferenza di ogni singola cellula è direttamente proporzionale alla fuoruscita di acqua durante il raffreddamento, ciò che possiamo chiamare *collasso* della cellula. La ricchezza di

---

vato che l'acqua evapora direttamente dai frutti di agrumi esposti al gelo sulla pianta, anche senza che diminuiscano di volume. L'esosmosi delle sostanze contenute nel succo dei vacuoli si rende palese anche ad occhio nudo in determinati organi. Così Prillieux (1872) osservò che i fiori di talune orchidee si colorano in bleu quando gelano; Detmer (1886) che le foglie di Regonia si scolorano perchè la clorofilla è distrutta dagli acidi del succo.

(1) Secondo Harvey (1918), le proteine precipitano col gelo di più nelle foglie di cavolo non abituate al freddo, che non in quelle adattatevisi per una lunga esposizione a bassa temperatura.

zuccheri e di altri carbidrati, un'abbondante nutrizione fosfatica, la scarsezza di enzimi autodigestivi (1), conferiscono al plasma la facoltà di trattenere più tenacemente l'acqua, finchè è vivo; vi è poi tutta una gradazione di denaturazione progressiva del plasma, fino a quello sfioccato o coagulato, che ha perso totalmente la facoltà di ritenere od assorbire l'acqua. Il collasso dell'organo si ha quando la maggior parte delle cellule ha sofferto, anche se sono sparse fra cellule che non hanno sofferto (2).

Rialzata la temperatura, la quantità di acqua ripresa dalle cellule degli organi aerei, cioè l'avvizzimento reversibile, varia col grado di collasso degli organi stessi e con la fornitura di acqua da parte delle radici. Ma se anche queste vengono refrigerate, l'assorbimento di acqua dal suolo e la spedizione di linfa verso il fusto si arrestano; la ripresa dell'attività radicale dopo il raffreddamento è tanto più rapida quanto meno hanno sofferto le radici e quanto più presto si riscalda il terreno (3). Così ho potuto constatare che l'acidità del terreno e la fornitura abbondante di fosfato (4) rendono le radici più resistenti al freddo, mentre l'alcalinità del terreno e la fornitura abbondante di azoto le rendono più delicate. Nel primo caso esse riprendono presto a funzionare quando la temperatura si risolleva: nel secondo caso tardano ed espongono gli organi traspiranti ad un avvizzimento irreparabile, tanto più rapido quanto più era cresciuta la permeabilità delle cellule degli organi stessi per il raffreddamento.

In una seconda serie di esperienze fu studiata l'influenza dell'umidità del terreno sulla resistenza al raffreddamento e sul successivo ristabilirsi

(1) Harvey nei cavoli esposti lungamente a bassa temperatura trovò più aminoacidi, ed è certo che ciò conseguiva al raffreddamento, analogamente a quanto ho osservato nel frutto di mandarino. Non credo però che l'abbondanza di composti azotati solubili sia un coefficiente di resistenza; anzi le cellule adulte, povere di protoplasma, collabiscono per il freddo più delle giovani.

(2) Russell (1915) ha pure osservato che non tutte le cellule di un tessuto sono danneggiate alla stessa temperatura: talune continuano a vivere e crescono in mezzo alle morte. Si producono così tumori non batterici (Harvey). Le vesciche che si formano sulle foglie parzialmente gelate sono dovute alla stessa causa (Sorauer 1902, Noack 1905, Solereder 1905)

(3) Krabbe (1896) osservò che l'assorbimento di acqua fra 0° e 5° è 5-8 volte minore che non fra 20° e 25°. Secondo Kosaroff (1897), invece, anche sotto 0° si può avere assorbimento di acqua, purchè non sia tutta trasformata in ghiaccio e le radici tollerino quella temperatura.

(4) Per fornire il potassio da solo, non accompagnato da azioni di notevole effetto fisiologico, fu dato sotto forma di bicarbonato. Esso accrebbe la resistenza delle radici al freddo, ma forse per effetto della reazione acida che conservò al terreno. In natura la concimazione potassica aumenta la resistenza delle piante erbacee al freddo, secondo Couturier (1908), Dumas (1903), Grossmann (1910), Mans (1912). Chandler invece (1913) non ottenne alcun resultato sul pesco.

degli organi aerei. A tal uopo, colture in vaso eguali alle precedenti furono irrigate con quantità diverse di acqua, in modo che l'umidità del terreno si mantenesse, con una certa approssimazione, a 5, 10, 20, 40 e 60 % (rispetto alla terra secca a 100°). Al momento di riporre le piante nel frigorifero, furono stabiliti con cura questi gradi di umidità.

Durante il raffreddamento, gli organi aerei soffrirono tanto più quanto più erano ricchi di acqua (1); ma col ritorno a 15° le parti che meno avevano sofferto ripresero a traspirare subito, prima che le radici ricominciassero a funzionare, per cui vi fu, in definitiva, una insufficiente fornitura di acqua e un avvizzimento irreparabile tanto nel terreno troppo secco, quanto nel terreno troppo umido. Nella favetta, le cui parti aeree resistono meglio al freddo e quindi ricominciano più presto a traspirare dopo il risollevarsi della temperatura, questo fenomeno fu molto più saliente che non nei ceci.

Per seguire meglio l'effetto del freddo sull'attività delle radici, si usarono anche culture acquose delle medesime piante, potendosi così misurare con maggior precisione l'assorbimento da parte delle radici e la perdita di acqua dagli organi aerei. La reazione alcalina del liquido (piante allevate con nitrato sodico) e un eccesso di fornitura di sali azotati ostacolarono l'assorbimento di acqua e causarono così una maggior sofferenza negli organi aerei. La reazione acida del liquido ed una buona dose di fosfato o di potassio aumentarono la resistenza delle radici al freddo e permisero loro di riprendere più presto il lavoro, così che i relativi organi aerei si rimisero più facilmente. Abbassando la temperatura fino a produrre il congelamento della soluzione nutritizia, si osservò che le radici della favetta ne soffrivano poco, ma, dopo il ritorno a 15°, non potevano riprendere l'assorbimento finchè il ghiaccio non era fuso; intanto le foglie traspiravano e quindi avvizzirono, ossia il danno fu infine maggiore nelle piante le cui foglie meno avevano sofferto per il freddo o in quelle più sviluppate (2).

Ma non basta che la radice possa riprendere l'attività assorbente per ristabilire il turgore degli organi aerei dopo il disgelo. Bisogna che l'acqua sia innalzata dalle radici al fusto, alle foglie; e poichè sono cellule viventi quelle che spingono l'acqua su per i vasi, era interessante vedere quale importanza ha il disturbo della funzione conduttrice nella sofferenza complessiva della pianta. A tal uopo furono esposte al raffreddamento nel frigorifero piante intere di fava edule, alte 60 cm., allevate in soluzioni nutri-

(1) È noto *ab antiquo* che i tessuti più acquosi soffrono maggiormente il freddo e che i danni del gelo sono maggiori nei terreni umidi e nelle piante allevate all'ombra. Secondo Chandler (1913), un lento avvizzimento prima del congelamento o l'allevamento in terreno possibilmente asciutto aumentano la resistenza al freddo.

(2) Per questa ragione le piante dei paesi artici mostrano adattamenti protettivi contro l'eccesso di traspirazione (Kihlman 1890, Stenström 1895)

tizie, oppure i soli fusti o i soli apici del fusto, pescanti nella stessa soluzione o in acqua di fonte.

Gli apici staccati soffrirono meno delle piante intere, perchè l'assorbimento di acqua, dopo il rialzarsi della temperatura, era per essi più facile. I fusti tagliati al colletto soffrirono più delle piante intere, perchè l'acqua doveva percorrere un lungo tratto di vasi senza avere la spinta a tergo della pressione radicale, mentre le cellule che determinano l'ascensione della linfa avevano sofferto per il freddo.

Incoraggiato da questi risultati, ho fatto agire il freddo, mediante manicotti di vetro carichi di miscele frigorifere, sopra una sola parte della pianta, cioè sulla sola parte aerea o sulle sole radici o sopra un tratto del fusto senza staccarlo dal resto, completando esperienze di Sachs (1860), Kihlman (1890), Dixon e Joly (1895), Kosaroff (1897), Molisch (1897). Raffreddando la sola parte aerea, la temperatura dovette scendere per determinare l'afflosciamento più di quando si raffreddavano anche le radici, mentre bastò raffreddare il terreno, cioè le radici, per determinare l'afflosciamento dei fusti ad una temperatura superiore a quella in cui soffriva la pianta raffreddata per intero. Cessato il raffreddamento dei soli fusti, questi riacquistarono prontamente il turgore — se l'abbassamento di temperatura non era stato mortale — mentre l'afflosciamento perdurò parecchie ore se erano state raffreddate anche le radici, e ben più ancora, fino a produrre avvizzimento irreversibile, se le sole radici erano state raffreddate.

Sottoponendo al raffreddamento un tratto del fusto, mentre le radici continuavano indisturbate ad assorbire, e le parti situate al di sopra del tratto raffreddato continuavano a traspirare, si determinò un avvizzimento di queste parti nella fava, e più ancora nel girasole e nel ricino, mentre non si notò nel frumentone, a meno che il raffreddamento non fosse così intenso da determinare la perdita irreparabile della parte esposta (1).

Tutte queste esperienze provano che, nel determinare la resistenza della pianta al freddo, l'attività delle radici ha una grandissima importanza. E poichè il danno definitivo del freddo è tanto più grave, quanto più la parte esposta stenta a riprendere il turgore dopo il risollevarsi della temperatura, l'attività delle radici ha una parte essenziale in questo ristabilimento degli organi aerei.

In natura, almeno nel nostro clima, il caso più comune è il raffreddamento della parte aerea, mentre le radici non ne risentono. Dalle suddette osservazioni si deduce che tutti quei fattori che ostacolano l'attività assor-

(1) Kosaroff invece non osservò avvizzimento di *Passiflora coerulea* e *Lonicera sempervirens*, raffreddando a 0° un tratto di fusto lungo 70 cm., mentre le radici si trovavano in terra a 15°-20°; si trattava però di piante legnose.

bente delle radici (come aereazione insufficiente, salinità, alcalinità o presenza di sostanze nocive nel liquido del suolo) deprimono la resistenza al freddo degli organi aerei e ne ostacolano il ristabilimento dopo il raffreddamento.

Ma può accadere anche il caso inverso, specialmente nelle piante legnose, in cui lo sbocciare dei germogli in primavera dipende dall'illuminazione e non dal calore (Klebs); esse possono germogliare quando la radice non può ancora riprendere a funzionare per la temperatura troppo bassa del suolo. Allora non può ripararsi la perdita d'acqua dovuta ad un raffreddamento quasi mortale; il germoglio, appena afflosciato durante il raffreddamento, col risollevarsi della temperatura si dissecca, invece di riacquistare il turgore.

Anche il disseccamento di organi erbacei che si osserva in piante amanti del caldo, esposte a bassa temperatura, poi riportate bruscamente a temperatura elevata, avviene perchè le foglie riprendono a traspirare vivamente prima che le radici ricomincino a funzionare.

Varî autori, da Müller Thurgau a Chandler, hanno constatato sperimentalmente che taluni organi muoiono a temperatura più elevata se il disgelo è rapido; però, in generale, secondo Molisch (1911) e Chandler (1913), è indifferente che un organo gelato sia riscaldato presto o adagio, per produrre la morte. Dalle mie constatazioni risulta che, per una pianta radicata nel terreno, la rapidità del disgelo ha importanza. Se le radici possono funzionare, il disgelo o riscaldamento degli organi aerei raffreddati può farsi rapidamente senza danno: ma se anche il terreno è raffreddato e quindi le radici hanno sospeso o limitato la loro attività, il disgelo o riscaldamento degli organi aerei deve avvenire lentamente, per dar tempo alle radici di rifornire l'acqua necessaria per il ripristinamento del turgore negli organi aerei.

Biologia vegetale. — *Della supposta partenocarpia del nocciuolo e dei suoi eventuali caratteri: osservazioni ed esperienze.* Nota II di A. Trotter, presentata dal Corrisp. P. A. Saccardo.

Gli esperimenti relativi alla partenocarpia del nocciuolo, di cui è parola nel mio precedente articolo (Rend. Accad. dei Lincei, vol. XXVIII, pag. 505), furono condotti per quattro anni di seguito (1916-1919), mediante la co-

Fig. 2. — Le due capanne costruite per le esperienze relative alla mancata impollinazione ed alle impollinazioni artificiali.

struzione, intorno a due piante di nocciuolo, di due distinte serre mobili, allo scopo di preservarle da una impollinazione dal di fuori (fig. 2), ed operando contemporaneamente sulle piante racchiuse: ricorrendo cioè, prima dell'antesi, alla castrazione generale, successivamente all'impiego di sacchetti protettori, a lutazioni con liquido di Ewert e ad impollinazioni di confronto (1). Tali esperimenti, i cui dettagli appariranno nel lavoro ge-

(1) Nella Campania, durante la fioritura del nocciuolo, l'aria è ricca di polveri polliniche. Furono posti come spie, nell'interno della capanna d'esperimento, dei vetrini

nerale già ricordato, mi permettono di concludere che l'affermazione già ricordata di Weinmann e di Gaertner, è errata: nel nocciuolo non esiste partenocarpia vegetativa. Gli amenti ♀, i cui stigmi non sieno stati efficacemente impollinati, sono destinati a disseccare e cadere durante la germogliazione, quando cioè il nuovo asse, proveniente dalla gemma ♀ (che è mista), si è già allungato, e porta alla sua estremità la piccola infiorescenza ♀, protetta dalle due o tre prime foglie già più o meno allargate (figg. 3, 4, 9).

Fig. 3. - Ramoscello fertile, ad un mese circa dalla germogliazione, portante alla estremità una infiorescenza ♀ (alcune foglie furono soppresse).

Fig. 4. — Ramoscello come sopra, un po' ingrandito, con la infiorescenza ♀ nel periodo in cui avviene la sua caduta se non impollinata.

Fig. 5. — Un seme abortito, estratto da nocciuola affetta da cascola. In *a*, sez. long. dello stesso, mostrante il piccolo embrione atrofico, molto più piccolo dell'involglio seminale. Alquanto ingranditi (circa × 3).

Esclusa l'esistenza di una partenocarpia vegetativa, potremmo essere autorizzati a pensare allora ad una partenocarpia stimolativa (secondo Winkler, indotta od aitionoma secondo Fitting, esodinama se-

---

copri-oggetti discoidali, del diam. di 11 mm., saldati alla testa di altrettanti spilli infissi con la punta ai rami della pianta, dopo essere stati spalmati di glicerina; prelevati dopo un certo tempo, mi hanno dimostrato all'esame microscopico, l'esistenza su ognuno di 1-4 granuli di polline di nocciuolo. Perciò, senza le altre precauzioni da me prese, cioè di una ulteriore protezione con sacchetti di carta pergamenata, non sarei pervenuto ad alcuna conclusione sicura.

condo Baccarini), conseguente cioè ad un eccitamento soltanto vegetativo, ma necessario, del tubo pollinico; non perchè le osservazioni di Weinmann ci autorizzino a pensarlo (mentre tale distinzione non era forse possibile ai suoi tempi), ma per la necessità di orientare le nostre indagini sulla cascola verso il medesimo ordine di fenomeni.

Qui è necessario aver presente la particolarissima organizzazione fiorale del nocciuolo. Al tempo dell'impollinazione, il fiore ♀ è unicamente costituito da due stili coccinei, eserti attraverso l'apice della gemma, mentre manca ogni traccia di ovario (figg. 6, 7, 8). Dai miei esperimenti ho potuto anche dedurre, come lo stimolo vegetativo esercitato dal tubo pollinico, abbia come primo effetto quello di determinare la formazione dell'ovario e conseguentemente la differenziazione degli ovuli (normalmente in numero di due, dei quali uno, dopo il periodo della fecondazione, è destinato di regola ad abortire). Infatti i fiori non impollinati, non subiscono alcuna evidente modificazione: si potrà solo notare un tenue ingrossamento dell'asse dell'infiorescenza, un lieve allargamento ed un inverdimento delle brattee, fenomeni relativi alla maggiore o minore vigoria del ramoscello, ma nulla più; essi prolungano solo, al massimo la loro esistenza, quasi si indugiassero ad attendere il polline che non viene (da mie osservazioni fino a 50 giorni), mentre l'intiera infiorescenza si stacca di poi e cade come già ho ricordato (figure 3, 4, 9).

La necessità di uno stimolo vegetativo del polline, per l'ulteriore evoluzione del fiore, ammessa da Goebel solo come una possibilità, ed assai vagamente espressa per il nocciuolo (1), trova nelle mie ricerche una sanzione sperimentale. Si hanno così nel nocciuolo fenomeni stimolativi necessari all'evoluzione fiorale, analoghi a quelli già illustrati soprattutto per le Orchidee (2).

(1) Goebel K., *Organographie der Pflanzen, bes. der Archegoniaten u. Samenpflanzen.* Jena 1898-1901, pag. 857, in-8°, con 698 fig. — Alla pag. 793, egli dice precisamente così: « Es ist meines Wissens zwar nicht experimentell nachgewiesen, aber wenigstens sehr warscheinlich, dass der durch die Pollenschläuche ausgehübte Reiz den Anstoss zur Weiterentwicklung giebt » — con richiamo in nota 2, a pie' pagina, ove dice: « Bei Corylus unterbleibt die Weiterentwicklung des Fruchtknotens wenn die männlichen Blütenkätzchen ihren Pollen von der Entwicklung der Narben entleeren, was in manchen Fruhjahren vorkommt und als experimenteller Beleg für die oben angeführte Beziehung betrachtet verden darf ».

(2) Hildebrand, *Bastardierungsversuche an Orchideen,* Bot. Zeitg., Bd. 23, an. 1865, pp. 245-249. Egli è stato forse il primo a mettere in evidenza con queste piante la doppia influenza esercitata dal polline. Si vegga inoltre: Treub, *L'action des tubes polliniques sur le developpement des ovules chez les Orchidées.* Ann. Jard. bot. Buitenzorg, 3, an. 1883, pag. 122; Forbes, *A Naturalist's wanderings in the eastern Archipelago,* London 1885 pag. 85. Per altre piante confr.: Noll, *Neue Beobachtungen an « Cytisus Adami ».* Sitzb. d. Niederrh. Ges. f. Nat.-und Heilkunde Bonn, 1907; Mueller-Thurgau, *Kernlose Traubenbeeren und Obstfrüchte.* Landwirtsch. Jahrb. d. Schweiz, 1908, pag. 135; Tschermak, *Ueber den Einfluss der Bestäubung auf die Ausbildung der Fruchtüllen,* Ber. deutsch. bot. Ges., Bd. 20, an. 1902, pp. 7-16, tav. II.

All'epoca in cui i due ovuli si sono differenziati, cioè tra maggio e giugno (secondo si tratti di varietà precoci o tardive), l'ovario ha raggiunto una dimensione di 8-10 mm. di diam., e l'involucro o cupola, già notevolmente sviluppato, lo circonda da ogni lato (fig. 10). Potrebbe allora essere già interpretato come una piccola nocciuola, cioè come un frutticino, ma trattandosi invece, dal punto di vista morfologico e fisiologico, non di un frutticino ma di un semplice ovario, sarebbe improprio parlare anche di partenocarpia stimolativa, qualora se ne arrestasse in questo momento l'ulteriore sviluppo, ciò che effettivamente può avvenire.

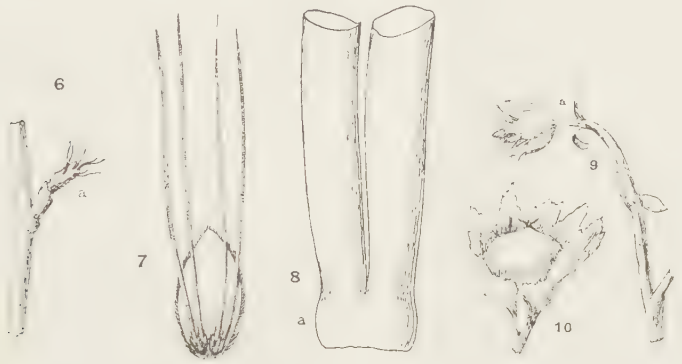


Fig. 6. — Ramoscello portante una gemma ♀, spogliata del suo involglio e degli altri organi accessorii; in *a*, l'asse dell'infiorescenza denudato, mostrante l'inserzione di alcuni fiori ♀, di cui i soli stili risultano evidenti (gr. nat.).

Fig. 7. — I fiori ♀ del nocciuolo (sono abbinati all'ascella di una piccola brattea), durante il periodo dell'impollinazione (circa × 10).

Fig. 8. — Frammento di due stili, nella loro porzione basilare, denudata, con cui si inseriscono sull'asse. In *a*, regione meristemale, destinata a trasformarsi nell'ovario purchè efficacemente impollinati (circa × 35).

Fig. 9. — Porzione di ramoscello terminato da una infiorescenza ♀. In *a*, segmento destinato a disarticolarsi se l'infiorescenza non fu impollinata. Alquanto ingrandita.

Fig. 10. — Caratteri dell'ovario e dimensioni raggiunte, nel tempo in cui avviene la fecondazione dell'ovulo (gr. nat.).

Una partenocarpia stimolativa, potrebbe essere ammessa qualora soltanto, superata l'epoca propria della fecondazione (che nelle razze coltivate cade appunto tra maggio e giugno, alla distanza quindi di circa cinque mesi dall'impollinazione), il pericarpo avesse la capacità di evolversi indipendentemente dallo stimolo fecondativo, anzi senza di questo, ed ambedue gli ovuli fossero destinati ad abortire. Ma ciò normalmente non avviene, e le ricerche da me intraprese al riguardo, mi hanno dimostrato come nel maggior numero delle nocciuole prematuramente cadute, esistano, come ho già segnalato fin da principio, meschinissimi semi, con embrioni atrofici, incapaci di vivere e di accrescersi, spesso assai più piccoli dell'involglio seminale (fig. 5). Do-

vendosi ammettere, con l'esistenza dell'embrione, anche la necessità dell'atto fecondativo, ed a meno di non ritenere possibile lo sviluppo di un embrione apogamico o persino partenogenetico (il che non sarebbe senza precedenti tra le fanerogame), dovremmo escludere anche una partenocarpia stimolativa; ritenuto cioè che fino alla formazione degli ovuli si debba, come ho detto, parlare di ovario e non di frutto. Quindi l'ulteriore sviluppo dell'ovario e la sua trasformazione in frutto, sia pure subapirene, sarebbero in stretta dipendenza dell'atto fecondativo. Ma tutto ciò sarà meglio dimostrato nel lavoro generale e definitivo.

In conclusione, applicando i precedenti risultati alla cascola, possiamo escludere che questa rappresenti un fenomeno di partenocarpia, ma possiamo invece ritenere rappresenti una forma di degenerazione del fenomeno riproduttivo, sia cioè un vero tipo di a b o r t o (tanto o v u l a r e quanto e m b r i o n a l e), paragonabile a quello degli animali.

Circoscritto in tal modo il campo dell'indagine, questo viene ad orientarsi verso un altro problema, quello cioè d'indagare per quali processi e cause l'embrione venga a morire, determinando poi, per fenomeno di induzione, la caduta prematura della nocciuola. Ma tale problema esce dal tema attuale, e dovrà essere perciò nuovamente trattato a parte.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

Signorini A. *Sulla integrazione approssimata delle equazioni elastiche della balistica esterna.* Pres. dal Socio Levi-Civita.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Corrisp. Di Legge dà lettura della seguente commemorazione del Socio Elia Millosevich:

Un grave lutto ha colpito la nostra Accademia il dì 5 dicembre 1919 con la morte del socio nazionale e suo benemerito segretario Elia Millosevich, astronomo insigne, che un violento morbo rapì improvvisamente alla stima ed all'affetto dei colleghi, degli allievi e dei suoi numerosi amici ed ammiratori.

Elia Millosevich nacque in Venezia il 5 settembre 1848 da Filippo Millosevich capitano di nave e dalla nobil donna Elisabetta Morosini. Cominciò all'età di 10 anni gli studî ginnasiali in Venezia nel liceo-ginnasio S. Caterina che più tardi prese il nome di liceo-ginnasio Marco Foscarini;

e, compiuti con successo gli studî ginnasiali, imprese il corso liceale. Le gravi strettezze economiche, alle quali soggiacque la famiglia per la immatura morte del padre, lo costrinsero a troncare gli studî liceali nel 1866 ed a cercare un impiego ch'egli ottenne nell'ufficio postale di Venezia.

I doveri di ufficio, ai quali egli soddisfece sempre con lodevole zelo, non lo rimossero dal proposito di studiare le matematiche e scienze affini e dedicarsi allo studio dell'astronomia, verso la quale provò fin da giovinetto una irresistibile vocazione.

E con ammirabile tenacia, favorita dal suo vivido ingegno, egli compì da sè solo la sua educazione scientifica, coltivando anche gli studî storici, nei quali sostenne una prova pubblica di storia veneta e ne conseguì un premio in danaro.

Trascorsero circa sei anni prima che si presentasse a lui l'occasione di liberarsi da un ufficio che ogni giorno gli veniva più a noia, per assumerne un altro più conforme alla sua coltura. Resosi infatti vacante il posto di professore di astronomia nel R. Istituto di marina mercantile in Venezia, egli vi concorse e l'ottenne nel marzo 1872 dopo aver sostenuto un esame pubblico dinanzi ad una commissione di cui era presidente l'eminente astronomo Giovanni Santini.

Le prime sue pubblicazioni, alcune di carattere didattico, altre riferentisi a calcoli ed osservazioni astronomiche, vanno considerate come testimonianza della grande cura che egli aveva per l'insegnamento e del vivo desiderio di addestrarsi nell'astronomia pratica. E delle acquistate attitudini alle operazioni di astronomia pratica die prova nella determinazione della latitudine dell'Osservatorio del R. Istituto di marina mercantile di Venezia, eseguita prima con osservazioni di stelle in primo verticale, verificata poi con osservazioni di stelle in meridiano.

Ma la luminosa carriera scientifica di Millosevich s'inizia nel 1879, quando il prof. Tacchini, con felice intuito, lo chiamò a Roma e, proponendo la sua nomina a vice-direttore dell'Ufficio centrale di meteorologia, presentì nel giovane astronomo un valente ed operoso continuatore delle nobili tradizioni dell'Osservatorio del Collegio Romano annesso a quell'Ufficio.

Nominato nel febbraio 1880 vice-direttore del predetto Ufficio, passò a vice-direttore astronomo nel R. Osservatorio del Collegio Romano nel luglio 1891, allorchè quest'Istituto scientifico fu distaccato dall'Ufficio centrale di meteorologia, e ne fu nominto direttore il 25 agosto 1902, succedendo al Tacchini che, già sofferente in salute, aveva lasciato da pochi mesi la direzione dell'Osservatorio.

Della straordinaria attività scientifica di Millosevich, dall'epoca del suo trasferimento in Roma fino agli ultimi giorni della sua vita, fanno fede le sue numerose osservazioni, i suoi molti lavori in campi diversi della scienza, le sue Note e Memorie in gran copia sparse nelle pubblicazioni di accademie

e società scientiche italiane e straniere, in riviste e giornali astronomici e nelle Memorie dell'Osservatorio del Collegio Romano.

La esuberante produzione scientifica del nostro compianto collega negli otto lustri da lui trascorsi all'Osservatorio del Collegio Romano mi costringe a circoscrivere le mie brevi note alle sue pubblicazioni ed ai suoi lavori che a me parvero più importanti. E comincio dall'accennare a due sue pregevoli memorie *Sulla distribuzione della pioggia in Italia*, l'una pubblicata nel 1882, l'altra nel 1884, perchè da esse apparisce che, s'egli avesse rivolto il suo versatile ingegno allo studio dei fenomeni che hanno origine nell'atmosfera, avrebbe recato, senza dubbio, un prezioso contributo alla meteorologia. Ma fin dai primi tempi in cui egli assunse il posto di vicedirettore dell'Ufficio centrale di meteorologia, si dedicò alle osservazioni ed alle ricerche di astronomia alle quali consacrò in appresso quasi intieramente l'opera sua.

Ben degni di nota sono due cataloghi di stelle australi scelte dal catalogo di Schönfeld, non ancora esattamente fissate. Il primo di 1291 stelle, compilato sulle osservazioni di E. Millosevich e V. Cerulli e pubblicato nel 1892; il secondo di 2559 stelle, compilato sulle osservazioni di E. Millosevich e di D. Peyra.

Le stelle dei due cataloghi offrono buoni punti di riferimento per le osservazioni dei piccoli pianeti e delle comete che eventualmente attraversino la zona che comprende le dette stelle, e possono servire come punti di partenza per ricerche dei loro moti proprî e del moto di traslazione del sistema solare. Per averne riconosciuto questi pregi, al 2° catalogo (Millosevich-Peyra) la nostra Accademia assegnò nel 1899 parte del premio reale, che in quell'anno non fu conferito ad alcuno dei lavori che furono presentati per concorrervi.

La latitudine geografica di un osservatorio e di una stazione astronomico-geodetica è un elemento che serve di base ad importanti lavori astronomici e geodetici, ed il suo valore deve essere determinato con esattezza quasi matematica. Pongono pertanto somma cura gli astronomi nelle ricerche relative a tale elemento, le quali non sono mai nè superflue nè sufficienti. È perciò che Millosevich si propose di fare una nuova determinazione della latitudine dell'osservatorio che il p. Angelo Secchi aveva già eseguito nel 1855. Ed in questa operazione egli diè saggio della sua perizia nella scelta del metodo impiegato e della somma accuratezza nelle osservazioni.

Di un'altra determinazione di latitudine egli ebbe l'incarico dalla Commissione geodetica italiana. Si trattava di verificare la latitudine del segnale trigonometrico di monte Mario, scelto ad origine delle coordinate geodetiche della rete italiana. I valori ottenuti da Millosevich, e dagli altri che eseguirono l'identica operazione, parvero a prima giunta discordi da quello trovato da Lorenzo Respighi nel 1874; ma, introdotte nelle posizioni delle stelle (date dal catalogo di cui si valevano in quel tempo gli osservatori nelle ope-

razioni della Commissione del grado) le correzioni calcolate da Auwers, la media dei nuovi valori risultò pressochè identica a quella ottenuta da Respighi che nella determinazione della latitudine di monte Mario adoperò il cannocchiale zenitale da lui inventato.

I lavori dell'illustre estinto ai quali ho fin qui accennato, le osservazioni di ecclissi, dei passaggi di Venere e Mercurio, di occultazioni, di stelle nuove, non rappresentano che una parte, e non certamente la più importante, della sua attività scientifica.

L'opera sua più poderosa, che lascia traccie indelebili nella storia dell'astronomia dei nostri tempi è costituita dal complesso delle osservazioni di piccoli pianeti e comete e dal calcolo delle loro orbite. È lecito di affermare che nel periodo che corre tra il 1890 ed il 1918 non apparve una cometa, non fu scoperto un nuovo pianetino che da lui non fossero osservati, non fossero calcolati gli elementi approssimati delle loro orbite e le loro effemeridi. E di vari pianetini fece osservazioni, e calcolò in successive opposizioni elementi orbitali osculanti.

Scoprì, il 12 febbraio 1891, il pianetino (303), ed il 1° marzo dello stesso anno il pianetino (306) e volle che al primo fosse dato il nome di *Josephina*, testimonianza perenne del suo affetto per la dilettissima consorte, ed al secondo *Unitas*, simbolo delle aspirazioni nostre e dei nostri padri ch'egli ancor giovanissimo vide raggiunte per la sua Venezia liberata nel 1866 dal dominio straniero e congiunta al regno d'Italia.

La scoperta del piccolo pianeta (433) Eros, trovato con la fotografia nella stessa notte a Berlino da Witt ed a Nizza da Charlois il 13 agosto, fu un avvenimento che richiamò l'attenzione di tutti gli astronomi, Il primo calcolo dell'orbita, fatto da Berberich, rivelò che Eros si rivolge intorno al sole ad una distanza media compresa tra quella di Marte e quella della Terra, compiendo la sua rivoluzione in 665 giorni. A cagione della sua forte eccentricità, l'orbita si avvicina alla terra a 15/100 circa della distanza media della terra al sole e la sua parallasse, nelle opposizioni più favorevoli alle osservazioni, può salire fino ad un 1'. offrendo un mezzo di grandissimo vantaggio per determinare la parallasse solare.

Il nostro collega Millosevich calcolò con gli elementi di Berberich le circostanze sommarie delle due più vicine opposizioni che gli permisero di annunciare il grande vantaggio che si poteva trarre dall'opposizione del 1900 per determinare la parallasse solare. Con nuovi calcoli e con lo studio delle caratteristiche dell'orbita di Eros dedusse che si sarebbero potute trovare traccie del pianetino in lastre fotografiche esistenti negli osservatorii, ove già era applicata la fotografia per la carta del cielo. La sua previsione si verificò per la opposizione intermedia del 1896, calcolata da Chandler, il quale corresse i primi elementi ellittici e ne ottenne altri rappresentanti meglio le osservazioni del 1898 e del 1896, senza tener conto delle perturbazioni.

Egli intanto, accordandosi col direttore dell'Istituto di calcolo di Berlino, assunse il calcolo dell'orbita e, dopo tre anni di assiduo lavoro, pubblicò la memoria che ha per titolo *Il pianeta Eros*, per la quale gli fu dalla nostra Accademia conferito il premio reale. In questa memoria sono riassunti i calcoli sull'orbita del pianeta che lo tennero occupato dal settembre 1898 al giugno 1901. Gli elementi osculatori nella opposizione dell'ottobre 1900, da lui calcolati, furono impiegati a Parigi per calcolare la effemeride di Eros, la quale presentava quanto di meglio poteva essere messo a disposizione degli osservatori per la discussione delle rispettive osservazioni.

A dimostrare la grandissima importanza ed il sommo pregio dell'ingente lavoro, riferisco qui le conclusioni della Commissione che gli aggiudicò il premio reale:

« L'opera compiuta dal prof. Millosevich nel campo concreto dell'astronomia teoretica, con la esatta determinazione dell'orbita del pianeta Eros sopra le osservazioni di due opposizioni consecutive, costituisce un servigio eminente e indispensabile, da lui reso all'astronomia contemporanea nella memorabile intrapresa con la quale chiudevasi il secolo decimonono e s'iniziava il presente, ch'ebbe per iscopo, felicemente raggiunto, una nuova e precisa determinazione della parallasse solare mediante le osservazioni bene combinate del pianeta Eros ».

Meritano pure di essere ricordate alcune sue pubblicazioni relative alla cronologia, delle quali riferisco i titoli:

« Benedetto IX e l'ecclissi di sole del 29 giugno 1033;

« Sull'ecclissi di Archiloco e sulla iconografia del canone degli ecclissi di Oppolzer »;

« Sull'anno che serve di base alle olimpiadi »;

« L'êra volgare »;

« L'iconografia degli ecclissi di sole del canone di Oppolzer non serve per le ricerche storiche »;

« Il sorgere eliaco di Sirio, con qualche accenno di paleo-cronologia egizia ».

L'ultima tra le citate pubblicazioni di Millosevich, ch'egli mi diceva essere il suo testamento scientifico, è, a mio avviso, il suo più importante lavoro che si colleghi alla cronologia. In questo lavoro espone un metodo assai semplice per determinare il levare eliaco di Sirio; e dimostra che l'assumere un parallelo costante (e precisamente il parallelo $+30°$ circa) ed assumendo pur costante in data giuliana, il sorgere eliaco di Sirio al 19 luglio, vale quanto fissare una base sicura di rettifica di date paleocronologiche egizie per tutto il tempo che tali rettifiche presentano interesse storico.

Coltissimo negli studî storici, egli fu efficace e geniale conferenziere. E dalla storia traeva spesso l'argomento delle sue conferenze. In noi è ancor

vivo il ricordo del suo splendido discorso - Dalla torre di Babele al laboratorio di Groninga », letto nella seduta reale del 2 giugno 1912.

Apparteneva egli alla Società geografica, di cui fu consigliere e vicepresidente. Ad essa dedicò gran parte della sua operosità ed a lui si deve l'organizzazione scientifica di molte spedizioni e le riduzioni e critiche delle osservazioni in esse compiute.

Era socio nazionale della nostra Accademia dal 1905, e nel novembre 1906 ne fu eletto segretario e confermato in tale carica dalla fiducia dei colleghi nel 1912 e nel 1919. Apparteneva alla Società italiana delle scienze detta dei XL, ad altre Accademie e Società scientifiche italiane e straniere, alla Commissione geodetica italiana, alla Commissione dei pesi e misure, e per i suoi alti meriti scientifici fu insignito dell'ordine civile di Savoia.

Tra i premii che gli furono conferiti, e che accennai di sopra, va segnalato un terzo del premio Pontcoulant assegnatogli nel 1911 da l'Accademia delle Scienze di Parigi.

D'animo aperto ai sentimenti più nobili, ebbe largo stuolo di amici; integro cittadino, ebbe un religioso culto per la patria che egli, dopo la recente vittoriosa nostra guerra, sognava dominatrice dell'Adriatico, rievocante le glorie della veneta repubblica.

Fu egli figlio, marito e padre esemplare. Amantissimo della moglie e dei figli che lo corrispondevano con uguale affetto, si sentiva felice soltanto nell'intimo e dolce consorzio della famiglia.

Cara e venerata, egregi Colleghi, resta in noi la memoria di Elia Millosevich. Unico conforto al nostro vivo cordoglio per la sua perdita è la fiducia in una vita avvenire, ove egli nel soggiorno degli spiriti eletti, in possesso della piena felicità che è vano cercare nella vita terrena, ammiri la grandezza e l'armonia dell'universo non più involuto nei tanti misteri che furono e sono su questa terra oggetto di lunghe e spesso tormentose meditazioni dei più alti intelletti.

La Classe procede alla elezione del proprio Segretario, in sostituzione del compianto accademico prof. Elia Millosevich; e risulta eletto coll'unanimità dei voti, il Socio prof. Guido Castelnuovo.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

L'Amministratore Pirotta, che funge da Segretario, presenta le pubblicazioni giunte in dono, facendo particolare menzione delle seguenti dei Soci: Bordiga, *Commemorazione di Elia Millosevich*, letta all'Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti nel dicembre scorso; Favaro, *La place*

de Léonard de Vinci dans l'histoire des sciences: Fantòli, *Opuscoli vari*; Berzolari, *Geometria analitica.* I: *Il metodo delle coordinate*; Washington, *Raccolta di una serie di pubblicazioni di geologia.*

CONCORSI A PREMI

Il Socio Pirotta comunica alla Classe il seguente

Elenco dei concorrenti al premio Reale per la *Matematica*

(Scadenza 31 dicembre 1919. — Premio L. 10.000).

1. Calapso Pasquale. 1) « Sulla deformazione delle quadriche » (st.). — 2) « Sulle superficie a linee di curvatura isoterme » (st.). — 3) « Alcune superficie di Guichard e le relative trasformazioni » (st.). — 4) « Un problema sui sistemi di linee tra loro coniugate e le relative tarsformazioni di Laplace » (st.). — 5) « Sugl'invarianti del gruppo delle trasformazioni conformi dello spazio » (st.). — 6) « Intorno alle superficie applicabili nelle quadriche ed alle loro trasformazioni » (st.). — 7) « Sulle trasformazioni delle superficie isoterme » (st.). — 8) « Intorno agl'inviluppi di sfere nelle cui superficie focali si corrispondono le linee di curvatura ». (st.). — 9) « Sulla teoria generale delle trasformazioni di Ribancour e sue applicazioni alla generalizzazione delle trasformazioni di Darboux » (ms.) — 10) « Sulle trasformazioni delle superficie di Guichard » (ms.). — 11) « Sulla teoria generale delle trasformazioni delle superficie per inviluppo di sfere. ». (ms.).

2. Caminati Pietro. « Memoria sopra i fondamenti della geometria euclidea » (ms.).

3. Cisotti Umberto. 1) « Analisi » (opuscoli n. 9) (st.). — 2) « Geometria differenziale » (opuscoli n. 2) (st.). — 3) « Meccanica » (opuscoli n. 7) (st.). — 4) « Elasticità » (opuscoli n. 5) (st.). — 5) « Idroelasticità » (opuscoli n. 3) (st.). — 6) « Elettromagnetismo » (opuscoli n. 8) (st.). — 7) « Idromeccanica » (opuscoli n. 44) (st.). — 8) » Recensioni 2 » (st.).

4. Fubini Guido. 1) « Ricerche sulla teoria dei gruppi discontinui e delle funzioni automorfe » (opuscoli n. 2) (st.). — 2) « Applicazioni della teoria dei gruppi continui » (opuscoli n. 2) (st.). — 3) « Studî sul principio di minimo » (opuscoli n. 7) (st.). — 4. « Ricerche di geometria proiettiva-differenziale » (opuscol n. 11) (st.). — 5) « Ricerche varie » (opuscoli n. 12) (st.).

5. Mazzoni Pacifico. « Sulle equazioni risolubili per radicali ».

6. Scorza Gaetano. 1) « Sopra una classe di varietà algebriche a tre dimensioni con un gruppo es^2 di trasformazioni birazionali in sè » (st.). — 2) « Sul teorema di esistenza delle funzioni abeliane » (st.). — 3) « Le

varietà di Veronese e le forme quadratiche definite » (st.). — 4. « Sulle funzioni iperellittiche singolari » (st.). — 5) « Sugli integrali abeliani riducibili ». Nota I (st.). — 6) « Sugli integrali abiliani riducibili ». Nota II (st.). — 7) « Sugli integrali abeliani riducibili » Nota III (st.). — 8) « Le varietà algebriche con indice di singolarità massimo » Nota I (st.). — 9) « Le varietà algebriche con indice di singolarità massimo » Nota II (st.). — 10) « Sulle varietà algebriche con sistemi regolari isolati di integrali riducibili » (st.). — 11) « Sulle varietà algebriche con infiniti sistemi regolari di integrali riducibili » (st.). 12) « Sulle varietà algebriche con sistemi regolari di integrali riducibili » (st.). — 13) « Il teorema fondamentale per le funzioni abeliane singolari » (st.). — 14) « Intorno alla teoria generale delle matrici di Riemann e ad alcune sue applicazioni » (st.). — 15) « Sulla quartica di Klein e la quintica di Snyder » (st.). — 16) « Sulle curve ellittiche singolari » (st.). — 17) « Il rango di una matrice di Riemann » (st.). — 18) « Sopra alcune notevoli matrici riemanniane » (st.). — 19) « Alcune questioni di geometria sopra una varietà abeliana qualunque » (st.). — 20) « Sulle varietà abeliane contenenti congruenze abeliane » (st.). — 21) « Le algebre di ordine qualunque e le matrici di Riemann (ms.).

7. Tedone Orazio. 1) « Sul problema di Samé » (st.). — 2) « Equilibrio elastico di un ellissoide di rotazione » (st.). — 3) Il problema di Samé per i sistemi tripli conici « (st.). — 4) « Sulla torsione di un cilindro di rotaz. » (st.). — 5) » Sulla deformazione di un cilindro di rotaz. » (st.). — 6) « Sul pendolo a sospensione elastica » (st.). — 7) « Sulla integrazione dell'equazione delle onde smorzate col metodo delle caratteristiche » (st.). — 8) « Sull'espressione analitica dell'integrale generale dell'equazione delle onde smorzate » (st.). — 9) « Su alcune equazioni integrali di Volterra risolubili con un numero finito di derivazioni e di integrazioni » (st.). — 10 « Su l'inversione di alcuni integrali e la integrazione delle equazioni a derivate parziali » ecc. (st.). — 11) « Sull' integrazione delle equazioni a derivate parziali, lineari ed a coefficienti costanti del second'ordine » (st.). — 12) « Sulla risoluzione di certe equazioni integrali di Volterra » (st.). — 13) « Campi elettromagnetici dipendenti da una sola coordinata » (st.). — 14) « Sulla integrazione delle equazioni di Maxwell » (st.). — 15) « Sulla teoria dei fenomeni luminosi nei mezzi cristallini uniassici » (st.). — 15) « Sul principio di Huygens in un campo elettromagnetico » (st.). — 17) « Sulle ovali di Cartesio come curve aplanetiche di rifrazione » (st.). — 18) « Sulla maniera di stabilire le formole fondamentali dell'ordinaria teoria della diffrazione » (st.). — 19) « Sui fenomeni di diffrazione di Fraunhofer » (st.). — 20) « Su alcune altre formole d' inversione collegate col metodo d' integrazione di Riemann » (ms.).

R. P.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL' ACCADEMIA

presentate nella seduta del 18 gennaio 1920.

Berzolari L. — Geometria analitica: I, Il metodo delle coordinate. 2ª ediz. (Manuali Hoepli). Milano, 1920. 12°, pp. I-XIII, 1-495.

Bordiga G. — Commemorazione di Elia Millosevich (Estr. dagli « Atti del Reale Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti », tom. LXXIX). Venezia, 1919. 8°, pp. 1-7.

Caterini F. — La breccia ossifera del Monte Argentario. Pisa, 1919. 8°, pp. 1-9.

Caterini F. — Polimorfismo della Terebratula (Pygope) Aspasia Meneghini nel Lias italiano (Estr. dagli « Atti della Società toscana di scienze naturali », vol. XXXIII). Pisa, 1919. 8°, pp. 1-16

Denicolini V. E. — Gravitazione universale: azione ed effetti della sua forza; argomentazioni. Genova, 1919. 8°, pp. 1-56.

Dolomieu. — Un voyage géologique en Sicile en 1781 par Lacroix M. A. (Extr. du « Bulletin de la Section de Géographie », 1918). Paris, 1919. 8°, pp. 1-187.

Escherich K. — Die bekämpfung schädlicher Insekten, eine volkshygienische und volkswirtschaftliche Notwendigkeit. Frankfurt a. M., 1919. 8°, pp 1-22 (con 4 tavole).

Fantoli G. — Circa il programma e il contributo per la glaciologia. Roma, 1919. 8°, pp. 1-8.

Fantoli G. — Commissione per lo studio di norme generali circa i progetti e l'esecuzione delle alte dighe per i serbatoi (Ministero dei Lavori Pubblici). Roma, 1919. 8°, pp. 1-8.

Fantoli G. — Il servizio idrografico del Consiglio superiore delle acque: cenni sulla costituzione del servizio e sull'opera svolta nei primi diciotto mesi di esistenza. Roma, 1919. 8°, pp. 1-16.

Fantoli G. — Sul progetto della Società Edison per le opere nell'Adda da Lecco alla diga di Robbiate, in attinenza alla sistemazione del lago di Como a serbatoio; relazione preliminare riassuntiva. Milano, 1919. 8°, pp. 1-32.

Il servizio meteorologico di guerra nel quadriennio 1915-1919 (R. Esercito Italiano, Comando supremo). Roma, 1919. 8°, pp. 1-7.

L'Istituto sieroterapico milanese nel primo venticinquennio, 1894-1919. Milano, 1919. 8°, pp. 1-135.

Makower W. et Geiger H. — Mesures pratiques en Radioactivité (traduit de l'anglais par *Philippi E.*). Paris, 1919. 8°, pp. I-VII, 1-181.

Onoranze al prof. Torquato Taramelli (6 luglio 1919). Pavia, 1919. 4°, pp. 1-56.

Rivera V. — I problemi agrarî del mezzogiorno (Memorie della R. Stazione di patologia vegetale). Roma, 1918. 8°, pp. 1-18.

Silvestri F. — Contribuzioni alla conoscenza degli insetti dannosi e dei loro simbionti: IV, La cocciniglia del sangue (Sphaerolecanium prunastri Fousc). (Estr. dal « Bollettino del laboratorio di zoologia generale e agraria della R. Scuola superiore di agricoltura in Portici », vol. XIII, pp. 70-126). Portici, 1919. 8°.

Silvestri F. — Contribuzioni alla conoscenza degli insetti dannosi e dei loro

simbionti: V, La cocciniglia del nocciuolo (Eulecanium coryli L.). (Estr. dal « Bollettino del laboratorio di zoologia generale e agraria della R. Scuola superiore di agricoltura in Portici », vol. XIII, pp. 127-192). Portici, 1919. 8°.

WASHINGTON H. S. — A chemical study of the glaucophane schists (From the « American Journal of science », volume XI, pp. 35-59). New-Haven, 1901, 8°.

WASHINGTON H. S. — An apparent correspondence between the chemistry of igneous magmas and of organic metabolism (From the « Proceedings of the nat. Academy of sciences », volume II, pp. 623-626). Washington, 1916. 8°.

WASHINGTON H. S. — An occurrence of pyroxenite and hornblendite in Bahia, Brazil (From the « American Journal of science », vol. XXXVIII, pp. 79-90). New-Haven, 1914. 8°.

WASHINGTON H. S. — The calculation of Calcium Orthosilicate in the norm of igneous rocks (Reprinted from the « Journal of the Washington Academy of sciences », vol. V, pp. 345-350). Washington, 1915. 8°.

WASHINGTON H. S. — The charnockite series of igneous rocks (From the « American Journal of science », vol. XLI, pp. 323 338) New-Haven, 1916. 8°.

WASHINGTON H. S. — The composition of Kulaite (From the « Journal of geology », vol. VIII, pp. 610-620). Chicago, 1900. 8°.

WASHINGTON H. S. — The composition of rockallite (From the « Quart. Journal of the geolog. Society », vol. LXX, pp. 294-302). London, 1914. 8°.

WASHINGTON H. S. — The correlation of Potassium and Magnesium, Sodium and Iron, in igneous rocks (From the « Proceedings of the nat. Academy of sciences », vol. I, pp. 574-578), Washington, 1915. 8°.

WASHINGTON H. S. — The formation of leucite in igneous rocks (From the « Journal of geology », vol. XV, pp. 257-395). Chicago, 1907. 8°.

WASHINGTON H. S. — The identification of the marbles used in greek sculpture (From the « Bulletin of archaeological Institute of America », vol. II). New-York, 1899. 8°, pp. 1-18.

WASHINGTON H. S. — The jerome (Kansas) meteorite (Repr. from the « American Journal of science », vol. V, pp. 447-454). New-Haven, 1898. 8°.

WASHINGTON H. S. — The petrographical province of Essex county, Mass. I, II (Reprinted from the « Journal of geology », vol. VI, pp. 787-808; VII, pp. 53-64). Chicago, 1898. 8°.

WASHINGTON H. S. — The plauenal monzonose (syenite) of the plauenscher grund (From the « American Journal of science », vol. XXII, pp. 129-135). New-Haven, 1906. 8°.

WASHINGTON H. S. — The statement of rock analyses (From the « American Journal of science », vol. X, pp. 59-63). New-Haven, 1900. 8°.

WASHINGTON H. S. — The volcanoes of the Kula basin in Lydia. New-York, 1894. 8°, pp. 1-67 (con 4 tavole).

WASHINGTON H. S. — Contributions to Sardinian petrography: I. The rocks of Monte Ferru (Repr. from the « American Journal of science », vol. XXXIX, pp. 513-529). New-Haven, 1915. 8°.

WASHINGTON H. S. — I basalti analcitici della Sardegna, con un sommario della classificazione quantitativa (Estr. dal « Bollettino della Società geologica italiana ». vol. XXXIII, pp. 147-167). Roma, 1914. 8°.

WASHINGTON H S. — Ischian trachytes (From the « American Journal of science », vol. I, pp. 375-385). New-Haven, 1896. 8°.

WASHINGTON H. S. — Italian petrological sketches IV, V (Repr. from the « Journal of geology », vol. V, pp. 241-256, 349-377). Chicago, 1897. 8°.

WASHINGTON H. S. and MERWIN H. E. — Nephelite Crystals from Monte Ferru,

Sardinia (Reprinted from the « Journal of the Washington Academy of sciences », vol. V, pp. 359-391). Washington, 1915. 8°.

WASHINGTON H. S. and HILLEBRAND W. F. — Notes on certain rare copper minerals from Utah (From the « American Journal of science », vol. XXXV, pp. 298-307). New-Haven, 1888. 8°.

WASHINGTON H. S. — On igneous rocks from Smyrna and Pergamon (From the « American Journal of science », volume III, pp. 41-50). New-Haven, 1897. 8°.

WASHINGTON H. S. — On kaersutite from Linosa and Greenland (Repr. from the « American Journal of science », volume XXVI, pp. 187-211). New-Haven, 1908. 8°.

WASHINGTON H. S. — On the basalts of Kula (From the « American Journal of science », vol. XLVII, pp. 114-123). New-Haven, 1894. 8°.

WASHINGTON H. S. — Solusbergite and tinguaite from Essex county, Massachusetts (Repr. from the « American Journal of science », vol. VI, pp. 176-187). New-Haven, 1898. 8°.

WASHINGTON H. S. — Some analyses of italian volcanic rocks I. II (Repr. from the « American Journal of science », vol. VIII, pp. 286-294; IX, pp. 44-54). New-Haven, 1899-1900. 8°.

WASHINGTON H. S. — The analcite basalts of Sardinia (From the « Journal of geology », vol. XXII, pp. 742-753). Chicago, 1914. 8°.